ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

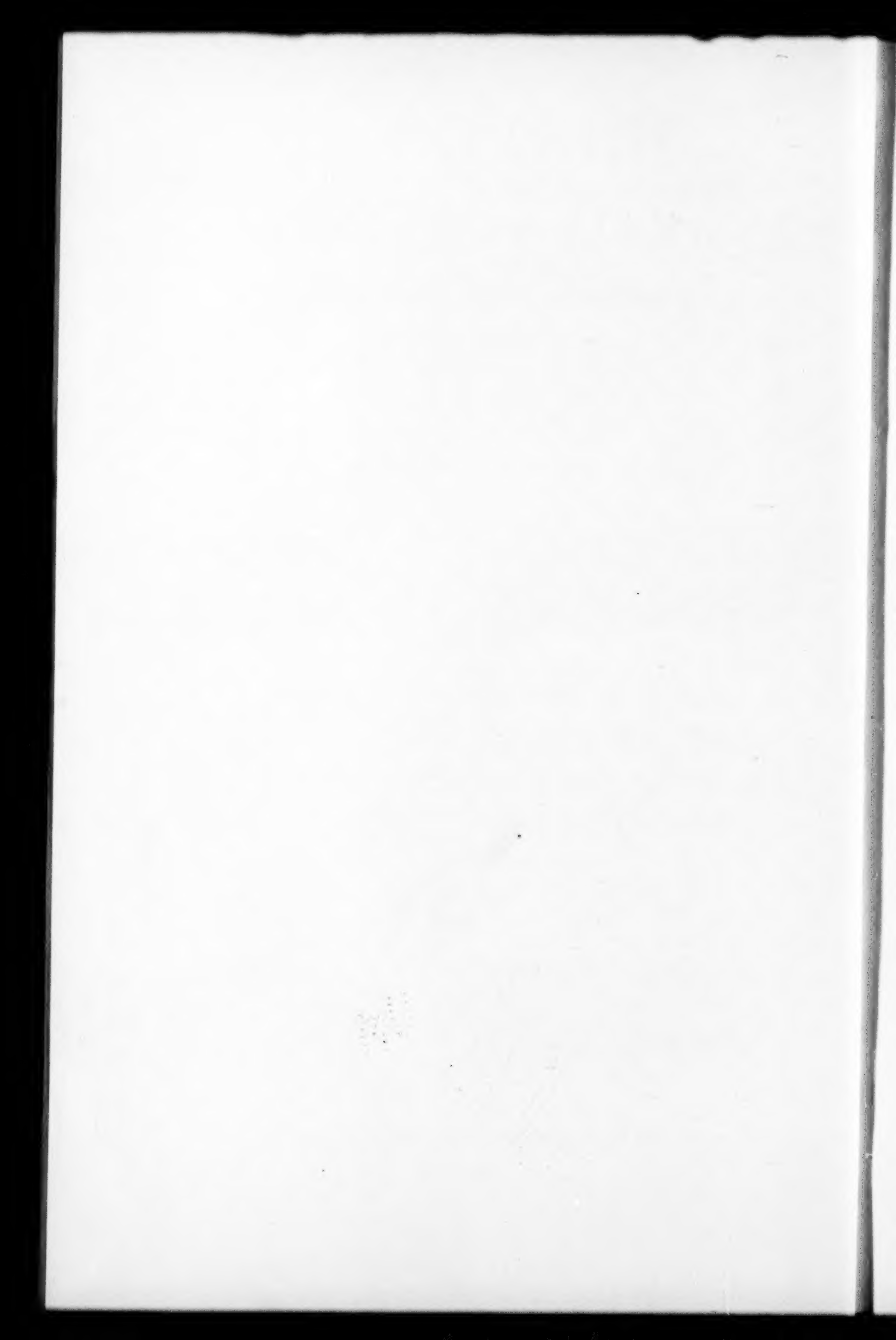
BAND 173

MIT 117 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1935 • AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY



Inhalt von Band 173.

Heft 1.

Ausgegeben im April 1935.

Heft 2.

Ausgegeben im Mai 1935.

Heft 3.

Ausgegeben im Mai 1935.

Bücherschau.

Heft 4.

Ausgegeben im Juni 1935.

Bücherschau.

Heft 5.

Ausgegeben im Juni 1935. Seite

Heft 6.

Ausgegeben im Juli 1935.

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

F. Seelich, Über anormale Oberflächenspannungen verdünnter wässeriger Phenollösungen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 3. 35.)

Willi Klatt, Ebullioskopische Messungen an Lösungen von Ketonen und Aldehyden in Fluorwasserstoff. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 18. 3. 35.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter bei einem Umfang bis 24 Seiten 100, und von grösseren Arbeiten 50 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen ist es Vorschrift, an den Beginn jeder Arbeit eine Zusammenfassung des Inhaltes und der Ergebnisse in Form eines Autorreferates zu stellen. Die Zusammenfassung am Ende der Arbeit soll wegfallen. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden. Weitere Kosten müssen den Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Bonhoeffer, Leipzig C 1, Linnéstraße 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Jena, Drevenstrasse 27, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Kiel, Institut für physik. Chemie, Gutenbergstr. 76.

Die Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen.

Neue Untersuchungen über die Zinnpest.

Von

Ernst Cohen und A. K. W. A. van Lieshout.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 2. 35.)

Die vorliegende Untersuchung hat ergeben, dass die Geschwindigkeit der polymorphen Umwandlung graues Zinn $\rightleftarrows$ weisses Zinn beherrscht wird von:

1. der Zahl der Umwandlungen, welcher das Metall vorher unterworfen war;
2. dem Milieu (z. B. Luft oder Xylol), in welchem die Umwandlung vor sich geht;
3. der thermischen Vorbehandlung des Metalles;
4. der mechanischen Vorbehandlung desselben;
5. der Tatsache, ob das Material während der Umwandlung geschüttelt wird oder nicht.

Es gelang uns, ein Verfahren ausfindig zu machen, welches uns instand setzte, ein Material darzustellen, welches viele (7000) Male aktiver ist als jedes bisher bekannte, so dass es möglich war, die Umwandlungsgeschwindigkeit in der Nähe der Umwandlungstemperatur bei 1 Atm. Druck genau zu ermitteln. Unsere Ergebnisse liefern die Erklärung für die Verzögerungserscheinungen, welche bei früheren Untersuchungen über die genannte Umwandlung beobachtet wurden.

Es liess sich an Hand des von van Arkel und Koets festgestellten Zusammenhanges zwischen der Deformation und der Umwandlungsgeschwindigkeit enantiotroper Metalle eine Erklärung für die von uns beobachteten Erscheinungen geben.

Einleitung.

Gelegentlich ihrer Untersuchungen über die wahren spezifischen Wärmen des chemisch und physikalisch reinen weissen und grauen Zinns versuchten Ernst Cohen und K. Douwes Dekker[1]) vor mehreren Jahren die Umwandlungstemperatur der Umwandlung graues Zinn $\rightleftarrows$ weisses Zinn innerhalb engerer Grenzen festzulegen, als es bisher von Ernst Cohen[2]) und seinen Mitarbeitern geschehen war. Es gelang ihnen indes damals nicht, die betreffenden Temperaturen auf ein kleineres Intervall als 12° bis 14·3° C einzuschränken. Infolgedessen war es auch nicht möglich, eine quantitative Untersuchung über den Einfluss äusseren Druckes auf die Umwandlungstemperatur auszuführen. Erste Anforderung für das genaue Ermitteln jener Temperatur war die Darstellung eines aktiven Zinnpräparates, das die

---

[1]) Cohen, E. und Dekker, K. D., Z. physik. Chem. **127** (1927) 178, 183.

[2]) Cohen, E., Z. physik. Chem. **30** (1899) 601; **63** (1908) 625.

grossen Verzögerungen, welche bisher in der Nähe der Umwandlungstemperatur beobachtet waren, nicht aufwies.

In erster Linie haben wir es uns zur Aufgabe gestellt, ein derartiges aktives Präparat herzustellen. Dazu war es zunächst nötig, einen tieferen Einblick zu gewinnen in die Faktoren, welche die Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Stoffe beherrschen. Zwar wurden seinerzeit von Ernst Cohen[1]) einige Versuche nach dieser Richtung angestellt, und man findet seitdem in der Literatur einige wenige Angaben auf diesem Gebiet[2]), dass aber ein eingehendes Studium nach dieser Richtung not tat, wird sich weiter unten ergeben.

Die vorliegende Arbeit bezweckt dementsprechend: erstens die Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Umwandlungen an einem geeigneten Objekt (Zinn) bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Bedingungen quantitativ zu studieren, um auf diesem Wege ein geeignetes Verfahren ausfindig zu machen zur Darstellung eines aktiven Materials; zweitens: die Ursachen der genannten Verzögerungserscheinungen aufzufinden, und drittens mittels eines „aktiven“ Materials die Umwandlungstemperatur graues Zinn $\rightleftarrows$ weisses Zinn bei 1 Atm. Druck möglichst genau festzulegen.

Der Raumersparnis wegen führen wir im folgenden nur einen kleinen Teil unseres Versuchsmaterials als Beleg auf und verweisen im übrigen auf die Doktordissertation von van Lieshout, Utrecht 1934, welche nachstehend mit DL. angedeutet werden wird.

Erstes Kapitel.

Die Geschwindigkeit der enantiotropen Umwandlung graues Zinn $\rightleftarrows$ weisses Zinn.

a) Die verwendeten Materialien.

1. Zu sämtlichen Versuchen verwendeten wir dasselbe Banka-Zinn, welches seinerzeit von Ernst Cohen und Douwes Dekker[3]) benutzt wurde. Dasselbe enthielt 0·048 % Verunreinigungen. In den zu den Geschwindigkeitsmessungen verwandten Dilatometern benutzten wir Xylol, das nach Ernst Cohen und Bredée[4]) die Geschwindigkeit der Umwandlung nicht beeinflusst.

[1]) Cohen, E., Z. physik. Chem. **30** (1899) 601; **35** (1900) 588. [2]) Vgl. Fraenkel, W. und Goez, W., Z. anorg. allg. Chem. **144** (1926) 45. Benton, A. F. und Cool, R. D., J. physic. Chem. **35** (1931) 1762. [3]) Cohen, E. und Dekker, D., Z. physik. Chem. **127** (1927) 183. [4]) Cohen, E. und Bredée, Diss., Utrecht 1928, S. 145.

b) Das Verfahren zur Bestimmung der Umwandlungsgeschwindigkeit graues Zinn → weisses Zinn.

2. Da die Umwandlung des grauen Zinns ($d_{4°}^{13°} = 5·765$) in das weisse ($d_{4°}^{13°} = 7·285$) von einer grossen Volumenänderung (etwa 25%) begleitet ist, verwendeten wir ein dilatometrisches Verfahren zur Feststellung der Umwandlungsgeschwindigkeit, wobei stets etwa 5 g des Metalls benutzt wurden (DL., S. 10).

Wir werden im folgenden die eintretenden Volumenänderungen stets angeben als Verschiebungen des Xylolmeniscus in Millimeter.

c) Vergleich der Umwandlungsgeschwindigkeiten unter verschiedenen Verhältnissen.

3. Da wir in erster Linie die verschiedenen Faktoren aufzufinden bezweckten, welche die Geschwindigkeit der enantiotropen Umwandlung beherrschen, war es wichtig, ein Verfahren ausfindig zu machen, welches uns instand setzte, die mit verschiedenen Zinnpräparaten erhaltenen Ergebnisse unter sich zu vergleichen. Ein solches ergab sich bei näherer Betrachtung des Verlaufes der Kurve, welche bei gegebener Temperatur den Zusammenhang zwischen der Umwandlungsgeschwindigkeit und der Zeit darstellt: Ungeachtet der Vorgeschichte des untersuchten Materials zeigte diese Kurve stets den bekannten, in Fig. 1 dargestellten Verlauf. Hierin ist die Verschiebung des Meniscus in der Dilatometerkapillare in Millimetern pro Minute gegen die Zeit gezeichnet worden.

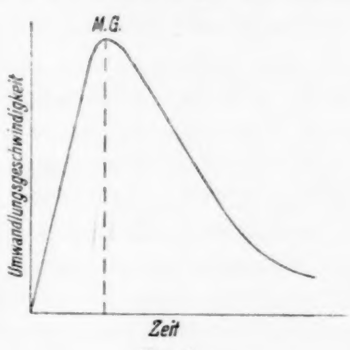


Fig. 1.

Nun stellte sich heraus, dass in den meisten Fällen die maximalen Geschwindigkeiten bei gleich grossen Metallmengen, welche dieselbe Vorgeschichte hatten, gleich sind. Wir haben somit diese maximale Geschwindigkeit (M.G.) als Mass für die Umwandlungsgeschwindigkeit der enantiotropen Umwandlung gewählt.

4. Sehr wichtig ist die Wahl einer geeigneten Füllflüssigkeit der Dilatometer. Bisher hat man beim Studium polymorpher Umwandlungen fast immer Flüssigkeiten benutzt, welche Einfluss auf die betreffende Umwandlungsgeschwindigkeit übten. Xylol entspricht den hier zu stellenden Anforderungen (DL., S. 14).

5. Als Versuchstemperatur, bei welcher die Umwandlungskurven ermittelt wurden, wählten wir 25·6° C, eine Temperatur, bei der sich die Umwandlung des grauen Zinns in das weisse in einem bequem zu verfolgenden Tempo vollzieht, so dass es nicht schwer hält, mehrere Dilatometer gleichzeitig abzulesen.

Zweites Kapitel.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit graues Zinn → weisses Zinn bei 25·6° C unter verschiedenen Verhältnissen.

a) Der Einfluss wiederholter Umwandlung auf die Umwandlungsgeschwindigkeit.

6. Handelt es sich um die Herstellung eines möglichst aktiven Zinnpräparates, so ist zunächst der Zusammenhang zwischen der Umwandlungsgeschwindigkeit der Modifikationen ineinander und die Zahl der Umwandlungen festzustellen. Nur in zwei Fällen (HgJ_2 und TlJ) ist dieser bisher ermittelt worden[1].

Wir verfuhren folgenderweise: Sechs Dilatometer (1*a* bis einschliesslich 6*a*) wurden mit genau gewogenen Mengen (etwa 5 g) Feilicht von weissem Zinn beschickt. Sodann füllten wir sofort mit Xylol an, so dass Oxydation des Metalls nicht eintreten konnte und hielten die Dilatometer während der Nacht in einem Weinhold-Dewarschen Gefäss in flüssigem Ammoniak (Temperatur −50° C). Die Umwandlung in graues Zinn vollzieht sich schnell[2]. Am nächsten Morgen brachten wir die Apparate in einen Wasserthermostaten, welcher auf der Umwandlungstemperatur des Zinns gehalten wurde. Vorgreifend sei hier mitgeteilt, dass unsere späteren Versuche ergaben, dass dieselbe 13·2° C ist. Nachdem sich das Temperaturgleichgewicht in den Dilatometern eingestellt hatte, brachten wir die Xylolmenisken auf geeignete Punkte der Skalen; sie bleiben dort stehen, da sich ja bei 13·2° C die beiden Phasen des Zinns im Gleichgewicht befinden. Nunmehr stellten wir die Dilatometer in zwei Gruppen von je drei mit einem Zwischenraum von einigen Minuten in einen Thermostaten, der auf 25·6° C gehalten wurde und folgten dem Gange der Umwandlung des grauen Zinns in die weisse Modifikation. Anfangs steigt der Meniscus; nach etwa 5 Minuten trat Stillstand ein. Von diesem Moment an zählten wir den Anfang der

[1]) Benton, A. F. und Cool, R. D., J. physic. Chem. **35** (1931) 1762.
[2]) Cohen, E. und van Eyk, C., Z. physik. Chem. **30** (1899) 601.

Umwandlung. Sodann erfolgte eine Verschiebung des Meniscus in entgegengesetzte Richtung, da ja die Umwandlung graues Zinn → weisses Zinn unter Volumenabnahme stattfindet. Von diesem Moment an wurde stets nach bestimmter Zeit, meist nach je 5 Minuten, der Stand des Xylols notiert. Aus den so erhaltenen Werten berechneten wir die mittlere Geschwindigkeit pro Minute während dieser Perioden. Drei Dilatometer liessen sich fast gleichzeitig ablesen, während der Stand der drei anderen in der darauf folgenden Minute ermittelt wurde. Die Zeit wurde auf einer kontrollierten Uhr abgelesen.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit nahm fortwährend zu und erreichte ein Maximum. Nachdem dieselbe schliesslich auf einen geringen Wert gefallen war, lasen wir den Stand des Xylols wiederum ab und stoppten die Beobachtungen bei 25·6° C. Aus diesem letzten Stand und dem zu Anfang des Versuches liess sich die Menge des bei 25·6° C während der Umwandlung gebildeten weissen Zinns berechnen, da die Volumenänderung, welche die völlige Umwandlung (des bekannten Gewichts) begleitet, bekannt war.

Nach diesen Messungen brachten wir sämtliche Dilatometer entweder in das Bad von −50° C, um das Zinn wieder vollständig in die graue Modifikation umzuwandeln, oder man erwärmte dieselben zunächst während kurzer Zeit (etwa 10 Minuten) auf 45° bis 50° C, brachte sie sodann in den Thermostaten von 25·6° C und nach dem Ablesen des Xylolmeniscus auf −50° C. Das Erwärmen auf 45° bis 50° C bezweckte, das Zinn schnell völlig in die weisse Modifikation umzuwandeln. Aus der festgestellten totalen Volumenänderung liess sich dann schliessen, ob die Umwandlung in graues Zinn, welche unserer Messung bei 25·6° C vorangegangen war, völlig stattgefunden hatte oder nicht. Nachdem während der Nacht die Umwandlung in graues Zinn vor sich gegangen war, wiederholten wir am nächsten Tage die soeben beschriebenen Messungen.

In dieser Art und Weise wandelten wir das Zinn 84mal von der einen Modifikation in die andere um.

7. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. In dieser Tabelle findet man:

In Kolumne 1: zum wievielten Mal das Zinn umgewandelt wurde. Die ungeraden Zahlen, welche in dieser Kolumne nicht vorkommen, beziehen sich stets auf die Umwandlung weisses Zinn → graues Zinn bei −50° C.

Tabelle 1. Umwandlung graues Zinn → weisses Zinn (25·6° C). Innerer Durchmesser der Kapillare 1 mm.

Kol. 1	Kol. 2			Kol. 3						Kol. 4					
Nr. der Umwandlung	Thermische Behandlung des Zinns bei den zwei Umwandlungen, welche der in Kol. 1 genannten vorangehen. Zeit in Stunden auf			Maximale Geschwindigkeit (M.G.) in mm pro Minute bei 25·6° C						Gebildetes weisses Zinn in Prozenten					
	+25·6° C	+45° bis +50° C	−50° C	1a	2a	3a	4a	5a	6a	1a	2a	3a	4a	5a	6a
2	—	—	24	0·4	0·9	1·2	0·5	0·9	1·1	95·6	96	95·4	95	95·4	97·2
4	96	—	24	1·0	1·4	1·5	1·2	1·4	1·4	99·4	98·6	98·3	98·7	92·2	95·5
6	24	1/12	23	2·1	1·8	2·2	1·7	2·2	1·9	98·6	98·1	97·5	98·2	98·3	99·8
8	4 1/2	1/12	17	1·9	2·6	2·8	2·1	2·6	2·3	98·1	97·6	97·1	97·8	98·1	99·4
10	5	1/6	41	2·0	3·0	3·0	2·0	2·6	2·5	98·9	98·0	98·0	98·0	98·1	99·3
12	5	1/12	17 1/2	1·9	2·8	2·3	2·1	2·6	2·7	89·0	92·3	90·4	94·3	96·3	97·4
14	5	1/6	41	2·4	3·5	2·6	2·5	2·8	2·8	73·3	93·6	86·7	80·0	87·4	90·2
16	24	—	23	2·0	3·1	2·4	2·4	2·3	2·5	96·9	97·0	95·4	97·3	97·4	99·4
18	2 1/2	1/12	46	3·3	4·1	3·7	3·6	3·55	3·7	97·9	97·2	96·8	97·4	98·0	99·4
20	3 1/2	1/12	17 1/2	3·6	4·5	4·2	3·5	2·9	3·3	97·0	97·2	96·4	97·2	98·0	99·0
24	4	1/2	24	2·8	2·7	2·7	2·8	1·9	1·9	88·4	86·5	86·0	82·1	74·9	80·0
26	4	—	19	**6·8**	**6·8**	6·4	5·7	4·0	4·8	86·7	87·8	83·9	82·7	79·2	86·0
28	4	—	19	6·5	6·5	**7·4**	6·7	**6·5**	**7·7**	78·3	82·5	71·6	77·6	77·1	83·5
30	4	—	19	6·0	6·2	5·8	**8·1**	6·3	6·2	95	94·8	94·3	95·2	94·5	98·2
32	4	1/12	19	3·5	3·3	3·2	3·4	2·7	2·8	87	88	87·9	86·2	85·5	88·7
34	216	—	24	4·0	4·1	4·0	4·5	2·6	2·7	73·7	76·3	73·6	72·3	62·7	66·7
36	2	—	43	4·8	4·4	4·8	5·2	3·4	3·5	62·4	70·0	70·0	68·4	61·8	64·8
38	2	—	21	3·4	3·4	3·1	4·0	2·75	3·0	57·5	67·0	65·4	64·8	60·3	64·4
40	5	—	67	3·8	4·1	4·0	5·2	3·6	4·0	50·5	61·7	57	58	55·5	58·3
42	6 1/2	—	41	2·4	2·9	3·0	3·6	2·3	2·6	95·5	95·8	95·2	94·9	94·2	96·6
44	1	1/3	44	1·7	1·9	1·9	2·3	1·6	1·6	78·6	82·2	82·8	76·6	70·0	74
46	24	—	47	1·4	2·1	2·1	2·6	1·5	1·7	97·6	98	97	97·6	98	100
58	—	—	72	0·9	0·9	0·7	1·4	0·5	0·7	73·4	77	70	72	57	66·5
74	—	—	46	0·6	—	0·5	1·3	0·3	0·5	60	—	60	63·8	45	55·7
76	24	—	22	1·8	—	1·6	2·1	0·8	1·1	44·8	—	41·1	46·2	23·4	31·3
78	2	—	19	2·7	—	3·3	3·7	1·6	2·1	45·1	—	43·5	47·5	30·0	38·6
80	2	—	22	3·0	—	2·9	3·5	1·7	2·9	45·5	—	43·9	48·1	32·2	44
82	2 1/2	—	21	3·0	—	3·0	4·9	1·7	2·4	83·3	—	82·3	85	83·4	90·6
84	1 1/2	1/5	46	1·2	—	1·8	1·6	0·7	1·1	90·8	—	94·9	95·2	94·9	98·4

In der zweiten Kolumne: die thermische Behandlung des Zinnes bei den zwei Umwandlungen, welche der in Kolumne 1 genannten vorangehen.

In der dritten Kolumne: die Maximalgeschwindigkeiten (M.G.) bei 25·6° C der studierten Umwandlungen.

In der vierten Kolumne: den Prozentsatz des gebildeten weissen Zinns in jedem der Dilatometer, berechnet aus der beobachteten Volumenänderung.

8. Zur Erläuterung beim Lesen der Tabelle geben wir nachstehendes Beispiel:

Die 1. Umwandlung (weisses Zinn → graues Zinn) vollzog sich während 24 Stunden bei −50° C. (Über die thermische Vorgeschichte des weissen Zinnfeilichts lässt sich nichts Genaueres aussagen.) Sodann wurde die 2. Umwandlung (graues Zinn → weisses Zinn) bei 25·6° C studiert. Die dabei auftretenden M.G. betrugen in den verschiedenen Dilatometern 0·4, 0·9, 1·2, 0·5, 0·9 bzw. 1·1 mm pro Minute, während die gebildeten Mengen weissen Zinns 95·6, 96, 95·4, 95, 95·4 bzw. 97·2% waren. Die Dauer der Umwandlung bei 25·6° C war 96 Stunden. Wir erwärmten das Zinn nicht auf eine höhere Temperatur, sondern brachten es auf −50° C während 24 Stunden (3. Umwandlung: weisses Zinn → graues Zinn). Sodann erfolgte die 4. Umwandlung: graues Zinn → weisses Zinn. Die thermische Behandlung des Zinns bei den zwei Umwandlungen, welche der vierten vorangingen, war also: Erwärmen während 96 Stunden auf 25·6° C und 24 Stunden Abkühlen auf −50° C. Die Dauer der 4. Umwandlung betrug 24 Stunden bei 25·6° C. Die dabei gemessenen M.G. waren 1·0 mm in Dilatometer 1*a*, 1·4 mm in 2*a* usw. Sodann hielten wir das Zinn während $^{1}/_{12}$ Stunde auf 45° bis 50° C. Die dabei gebildete Menge weissen Zinns ermittelten wir für Dilatometer 1*a* zu 99·4, für Dilatometer 2*a* zu 98·6% usw.

9. Bei näherer Betrachtung unserer Tabelle 1 treten einige merkwürdige Tatsachen zutage, welche noch klarer in der Fig. 2 hervortreten, in welcher für jedes Dilatometer der Zusammenhang zwischen M.G. und der Zahl der Umwandlungen graphisch dargestellt ist. Die 22. Umwandlung wurde nicht verfolgt und ist deshalb in der Figur mittels gestrichelter Linien dargestellt.

10. Bemerkenswert ist:

1. Dass die M.G. ein Maximum erreichen und dann auf ihre Anfangswerte zurückgehen. Das Zinn sämtlicher Dilatometer verhielt sich bei verschiedener thermischer Behandlung in den meisten Fällen analog; die Maxima liegen sämtlich in der Nähe der 28. Umwandlung, während ihr Wert zwischen 6 und 8 mm pro Minute schwankt.

2. Der Einfluss des Vorerwärmens des Zinns auf die M.G. Unter Vorerwärmen verstehen wir im folgenden die thermischen Vorbehandlungen des Zinns während der vorangehenden Umwandlung in die

weisse Modifikation. Zwischen der Geschwindigkeitsmessung bei 25·6° C und diesem Vorerwärmen liegt somit noch die Umwandlung in die graue Modifikation. Wurde das Zinn bei der vorangehenden Umwandlung in weisses Zinn nicht nur auf 25·6° C, sondern auch auf 45° bis 50° C erwärmt (in der Figur ist dies mittels vertikaler Linien angegeben), so zeigten die M.G. stets eine Abnahme. Nur vor dem Maximum scheint sich dieser Einfluss nicht so stark geltend zu

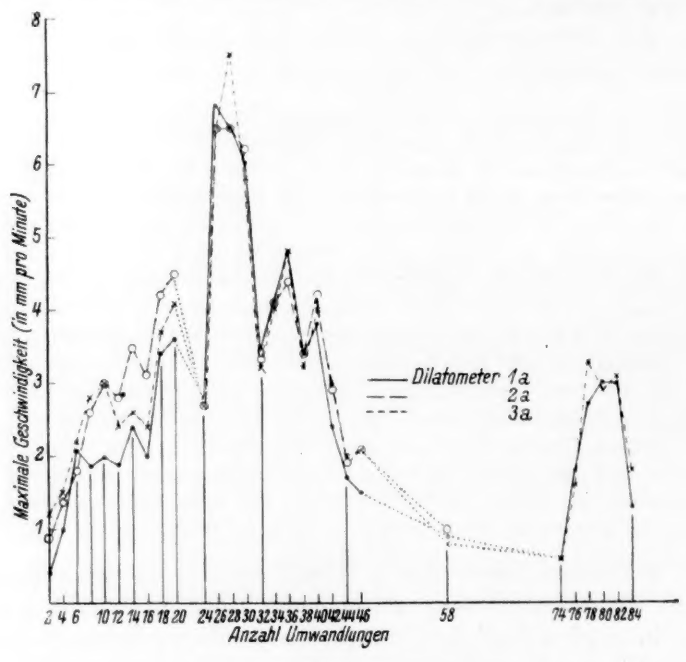


Fig. 2.

machen. Derselbe ist jedoch grösser, je nachdem das Metall eine grössere Anzahl Male umgewandelt war. Zwischen der 46. und 58., sowie zwischen der 58. und 74. Umwandlung hat die Umwandlung in weisses Zinn stets völlig bei 50° C stattgefunden; zwischen jenen Umwandlungen wurde die Geschwindigkeit nicht gemessen. Es ist dies in den Figuren mittels einer gestrichelten Linie angedeutet. Die 58. Umwandlung wurde bei 25·6° C ausgeführt. Der grosse Einfluss, den das Vorerwärmen des Zinns auf 50° C auf die Umwandlungsgeschwindigkeit übt, zeigt sich in der Tatsache, dass die M.G. der 74. Umwandlung ebenso gering ist wie die der zweiten!

Vorerwärmen auf 25·6° C übt im allgemeinen einen entgegengesetzten Einfluss; die grössten Geschwindigkeiten findet man bei solchen Zinnpräparaten, welche bei der vorigen Umwandlung in die weisse Modifikation nur auf jener Temperatur gehalten waren. In sehr frappanter Weise zeigte sich dieser Einfluss bei dem Zinn, das bei der 74. Umwandlung eine sehr geringe M.G. aufwies: Indem wir das Metall nicht höher als auf 25·6° C erwärmten, stieg seine M.G. bei der 76. Umwandlung sofort und diese Zunahme blieb bei der 78. Umwandlung bestehen. Bei der 80. bzw. 82. Umwandlung blieb die M.G. konstant, dieselbe fiel aber stark bei der 84., als das Zinn zuvor (bei der 82.) auf 50° C erwärmt worden war. Bemerkenswert ist, dass dieses zweite Maximum viel niedriger liegt als das erste.

3. Aus dem Zahlenmaterial ergibt sich, dass die M.G. eintraten, wenn sich im Mittel 30% weisses Zinn gebildet hatte. Die äussersten Werte liegen zwischen 7 und 43%. Die höheren Prozentsätze findet man bis zur 40. Umwandlung; bei grossen M.G. wird ein über 40% hinausgehender Wert erreicht. Bei einer noch grösseren Zahl von Umwandlungen nehmen die Werte im allgemeinen ab. Dies scheint zusammenzugehen mit einer Abnahme der M.G. Indes erreichen sie kaum den Wert von 20%.

11. Dass die Werte in Kolumne 4 der Tabelle 1 für diejenigen Umwandlungen, welche sowohl bei 25·6° als bei 45° bis 50° C stattfanden, nicht 100% erreichen, findet seine Erklärung in folgender Tatsache: Als Anfangspunkt wurde derjenige angenommen, bei dem sich die Bewegungsrichtung des Meniscus umkehrte, während sich in diesem Moment zweifelsohne bereits eine gewisse Menge des Zinns in die andere Modifikation umgewandelt hatte. Die Möglichkeit ist nicht ausgeschlossen, dass die Umwandlung in die weisse Modifikation nicht total war, obwohl längeres Erwärmen nach mehrfachen Umwandlungen, welches wir als Stichprobe ausführten, keinen Unterschied in den Resultaten ergab. Eine andere Möglichkeit wäre die, dass nicht die ganze Menge sich in die graue Modifikation umgewandelt hatte. Wie sich später zeigen wird, kann dieser Fall eintreten bei Präparaten, welche bei der vorangehenden Umwandlung auf 50° C gehalten waren.

12. Da es nicht möglich ist, das enorme Material, über welches wir verfügen, hier in extenso wiederzugeben, stellen wir die Resultate, welche sich auf die markantesten Stellen der Umwandlung beziehen,

in Fig. 3 graphisch dar. Die dünn ausgezogenen Kurven stellen die Verhältnisse dar beim Metall, welches zuvor auf 25·6° C, die fetten auf dasjenige, welches bei der vorangehenden Umwandlung in weisses Zinn auf 50° C erwärmt war.

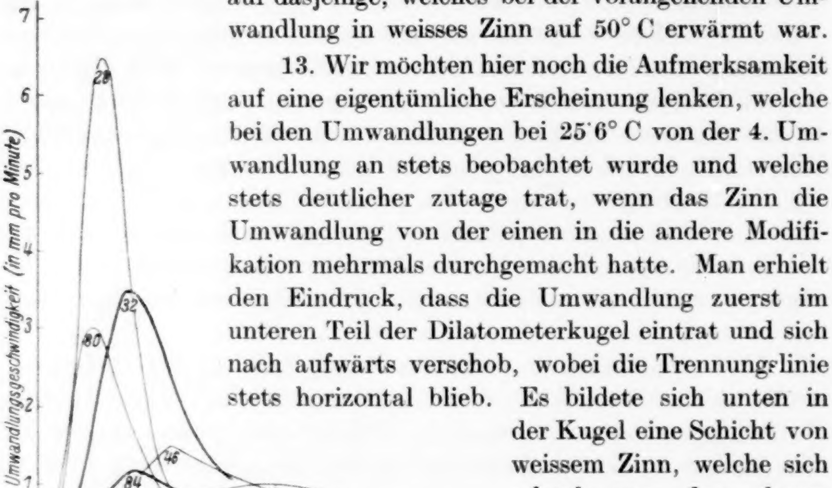


Fig. 3.

13. Wir möchten hier noch die Aufmerksamkeit auf eine eigentümliche Erscheinung lenken, welche bei den Umwandlungen bei 25·6° C von der 4. Umwandlung an stets beobachtet wurde und welche stets deutlicher zutage trat, wenn das Zinn die Umwandlung von der einen in die andere Modifikation mehrmals durchgemacht hatte. Man erhielt den Eindruck, dass die Umwandlung zuerst im unteren Teil der Dilatometerkugel eintrat und sich nach aufwärts verschob, wobei die Trennungslinie stets horizontal blieb. Es bildete sich unten in der Kugel eine Schicht von weissem Zinn, welche sich scharf von der oberen grauen Schicht unterschied (Fig. 4). Diese Erscheinung beobachteten wir immer wieder, auch bei den folgenden Messungen.

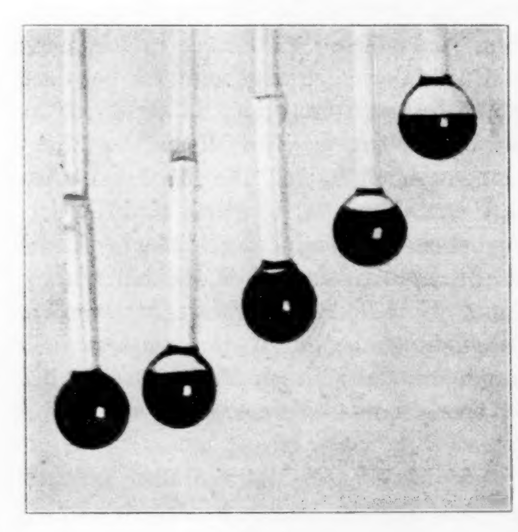


Fig. 4.

Um festzustellen, ob diese Trennungslinie stets horizontal war, beliessen wir zwei Dilatometer während der Umwandlung in schiefer Stellung. Auch in diesem Falle war die Trennungslinie zwischen dem grauen und dem weissen Zinn senkrecht zur Kapillarachse.

14. Unsere Resultate betreffs der Umwandlungsgeschwindigkeit graues Zinn → weisses Zinn bei 25·6° C lassen sich folgenderweise zusammenfassen:

1. Zinn, das nach dem beschriebenen Verfahren viele Male umgewandelt war, hatte in der Nähe der 28. Umwandlung seine grösste Umwandlungsgeschwindigkeit. Dieselbe betrug für 5 g Zinn 6 bis 8 mm pro Minute, gemessen in einer Kapillare von 1 mm Durchschnitt.

2. Die thermische Behandlung des Zinns bei der vorangehenden Umwandlung in weisses Zinn übt einen bedeutenden Einfluss auf die Umwandlungsgeschwindigkeit. Findet die vorangehende Umwandlung bei + 50° C statt, so wirkt dieselbe verzögernd, speziell bei Zinn, das bereits viele Male umgewandelt war. Dagegen beschleunigt eine vorhergehende Umwandlung des grauen Zinns in die weisse Modifikation bei einer Temperatur, welche nicht höher als 25·6° C liegt, die Umwandlung in weisses Zinn.

3. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist maximal, wenn sich etwa 30% weisses Zinn gebildet hat.

4. Speziell dazu angestellte Versuche (vgl. DL. S. 16ff. bzw. 34) ergaben, dass weder ein Zusatz von NH_3 oder CO_2 zu dem verwendeten Xylol, noch die Gegenwart von Glaspulver beim Zinn, irgendeinen Einfluss auf die Umwandlungsgeschwindigkeit bei 25·6° C übt.

b) Der Einfluss der wiederholten Umwandlung auf die Umwandlungsgeschwindigkeit nach völliger Umwandlung in die weisse Modifikation.

15. Wir wollen uns nunmehr den Messungen zuwenden, bei denen graues Zinn sich nicht nur stets in derselben Weise in die weisse Modifikation umwandelte, sondern wobei diese Umwandlung immer bis zu Ende durchgeführt wurde. Wir hielten das Präpraat zunächst während 2 Stunden auf 25·6° C, studierten in der beschriebenen Weise den Verlauf der Umwandlung und erwärmten es sodann während 10 Minuten auf 40° C. Nach dieser Manipulation hatte es sich stets völlig in die weisse Modifikation umgewandelt.

Drei Dilatometer (1*h* bis einschliesslich 3*h*) beschickten wir mit 5·00g des Metalls, setzten sofort Xylol zu und schüttelten das Zinn nach den ersten drei Umwandlungen tüchtig, so dass die Masse homogen wurde.

Um die Volumenänderungen sehr genau bestimmen zu können, ermittelten wir den Anfangs- und Endstand der Menisken, indem wir die Dilatometer vor und nach der Umwandlung (bei 25·6° C) in einen Thermostaten setzten, welcher auf der Umwandlungstemperatur (13·2° C) gehalten wurde. Dies geschah, weil bei den Messungen, welche im Abschnitt *a* beschrieben wurden, die gefundene Volumenänderung niemals völlig mit der berechneten übereinstimmte. Es wurde bei jenen Messungen der Anfangs- und Endstand der Menisken bei 25·6° C abgelesen, also bei einer Temperatur, bei welcher infolge der bei dieser Temperatur stattfindenden Umwandlung noch immer eine Änderung während der Ablesung stattfand.

16. Unsere Tabelle 2 fasst die Ergebnisse zusammen. Das (weisse) Zinnfeilicht wurde während 17 Stunden auf $-50°$ C gehalten (1. Umwandlung weisses Zinn $\rightarrow$ graues Zinn), worauf die zweite, graues Zinn $\leftarrow$ weisses Zinn folgte. Diese fand völlig bei 40° C statt; dabei wandelte sich in 5 Minuten 50% des Zinns um, so dass wir einen Wert für die M.G. in dieser Tabelle, welche für 25·6° C gilt, nicht geben können. Es lässt sich wieder (Tabelle 2) deutlich ein Maximum der Umwandlungsgeschwindigkeit erkennen. Dieselbe stimmt mit der früher (§ 10) gefundenen, 6 bis 8 mm pro Minute, überein, liegt jetzt indes bei der 10. Umwandlung, während dieselbe bei den früheren Messungen bei der 28. und 32. Umwandlung auftrat. Es findet hier somit eine Verschiebung des Maximums in der Richtung der geringeren Zahl von Umwandlungen statt.

Eine andere bemerkenswerte Tatsache war, dass während der Umwandlung bei 25·6° C bei diesen Versuchen eine Trennungslinie graues Zinn $\rightarrow$ weisses Zinn niemals beobachtet wurde.

Schliesslich zeigen die Zahlen der vierten Kolumne der Tabelle 2, dass die gebildeten Mengen des weissen Zinns, welche bei diesen Mengen sehr genau ermittelt wurden, nur wenig von 100% verschieden sind.

Tabelle 2. Umwandlung graues Zinn $\rightarrow$ weisses Zinn bei 25·6° C. Durchmesser der Kapillare 1 mm.

Kol. 1	Kol. 2			Kol. 3			Kol. 4		
Nr. der Umwandlung	Thermische Behandlung des Zinns bei den zwei Umwandlungen, welche der in Kol. 1 genannten vorangehen			Maximale Geschwindigkeit (M.G.) in mm pro Min. bei 25·6° C			Weisses Zinn gebildet in Prozenten		
	+ 25·6° C	+ 40° C	− 50° C	1 *h*	2 *h*	3 *h*	1 *h*	2 *h*	3 *h*
2	—	—	17	—	—	—	80	77	64
4	—	1/2	17	2·6	2·7	2·8	100	98	97·4
6	2	1/3	20	4·8	4·7	5·2	100	98·9	100
8	2	1/6	19	4·2	4·2	4·9	100	99	99·3
10	2	1/6	45 1/2	**6·4**	**6·1**	**7·0**	100	98·9	99·2
12	2	1/6	21 1/2	5·4	5·6	5·4	100	99·3	99·3
14	2	1/6	18	5·5	4·7	6·1	100	98·9	99·4
16	2	1/6	19	6·1	5·6	6·6	100	99·9	99·9
18	2	1/2	19	4·7	4·5	5·1	100	100	99·5
20	2	1/6	19 1/2	5·8	5·9	5·7	100	99·8	99·6
22	2	1/6	44	4·0	4·0	4·1	100	99·8	100
24	2 1/4	1/6	23	3·2	3·2	3·6	100	99·6	99
26	1 1/6	1/6	19	3·6	3·6	3·6	100	99·8	100
28	2	1/6	17	2·5	3·3	2·5	100	100	99·9

c) Der Unterschied zwischen den Umwandlungsgeschwindigkeiten bei 25·6° C eines Zinnpräparates, welches sich wiederholt an der Luft und eines solchen, das sich c. p. wiederholt unter Xylol umgewandelt hatte.

17. Folgende Tatsache führte uns dazu, die in diesem Abschnitt beschriebenen Versuche anzustellen: Als wir graues Zinn in Berührung mit Luft nach 26maligem Umwandeln im zugeschmolzenen Glasrohr in ein mit Xylol gefülltes Dilatometer gebracht hatten, wandelte das Metall sich bei 25·6° C mit sehr geringer Geschwindigkeit um, ja, in manchen Fällen blieb die Umwandlung völlig aus. Dieses Verhalten erinnert an dasjenige eines Präparates, welches seinerzeit Ernst Cohen und K. Douwes Dekker[1]) in Händen gehabt haben.

Wir gaben in vier Dilatometer 1*c*, 2*c*, 3*c* und 4*c* je 5 g Zinnfeilicht und füllten zwei der Instrumente (3*c* und 4*c*) sofort mit Xylol an. Sodann wandelten wir in sämtlichen Dilatometern das Metall 13mal von der einen in die andere Modifikation um. Während dieser Umwandlungen war das stets feiner werdende Metall in den Dilatometern 1*c* und 2*c* fortwährend mit Luft in Berührung. Die Umwandlung weisses Zinn → graues Zinn fand stets bei −50° C statt, die entgegengesetzte bei +50° C.

Nach der 13. Umwandlung — das Zinn bestand nunmehr aus feinen grauen Teilchen — füllten wir 1*c* und 2*c* mit Xylol an und ermittelten nach dem beschriebenen Verfahren (§ 6) die Umwandlungsgeschwindigkeit des Zinns in den vier Instrumenten bei 25·6° C. Es ergab sich nun das interessante Resultat, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit des Zinns in den Dilatometern 1*c* und 2*c* fast Null war (0·04 mm pro Minute; vgl. Tabelle 3), während die Umwandlung in 3*c* und 4*c* ziemlich schnell (1·8 bzw. 3·3 mm pro Minute) vor sich ging. Nach 21 Stunden waren in 1*c* und 2*c* bzw. 13 und 7% umgewandelt, in 3*c* und 4*c* 90·4 bzw. 96·4%!

Sodann brachten wir die Dilatometer sofort auf −50° C; das Zinn wandelte sich dabei zum 15. Male um. Während der 16. Umwandlung (Tabelle 3) zeigte das Zinn in den Apparaten 1*c* und 2*c* eine etwas grössere Umwandlungsgeschwindigkeit (die M.G. betrugen jetzt 0·3 mm und 0·07 mm pro Minute). Während die 14. Umwandlung nicht vollständig gewesen war, wandelten wir das Metall jetzt völlig um, indem wir es während 10 Minuten auf 45° bis 50° C erwärmten. Auffallend war auch, dass die gebildeten Mengen weissen Zinns bei der 16. Umwandlung in 1*c* und 2*c* um einige Prozente geringer waren als die

[1]) Cohen, E. und Dekker, K. D., Z. physik. Chem. **127** (1927) 178.

Tabelle 3. Umwandlung graues Zinn → weisses Zinn bei 25·6° C. Durchmesser der Kapillare 1 mm.

Kol. 1	Kol. 2			Kol. 3				Kol. 4			
Nr. der Umwandlung	Thermische Behandlung des Zinns bei den zwei Umwandlungen, welche der in Kol. 1 genannten vorangehen. Zeit in Stunden auf			Maximalgeschwindigkeit (M.G.) in mm pro Minute bei 25·6° C				Gebildetes weisses Zinn in Prozenten			
	+ 25·6° C	+ 44° bis + 50° C	− 50° C	1*c*	2*c*	3*c*	4*c*	1*c*	2*c*	3*c*	4*c*
2	—	—	18	—	—	—	—	—	—	—	—
4	—	1/12	120	—	—	—	—	—	—	—	—
6	—	1/6	22	—	—	—	—	—	—	—	—
8	—	1/4	23	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	1/6	22	—	—	—	—	—	—	—	—
12	—	1/6	48	—	—	—	—	—	—	—	—
14	—	1/6	24	0·04	0·04	1·8	3·3	13	7	90·4	96·4
16	21	—	23 1/2	0·3	0·1	2·6	3·8	92·8	90	96·3	97
18	4	1/6	19	2·5	2·4	4·1	5·1	70	65	92·4	90
20	1	—	17	3·9	3·7	6·5	6·7	96·1	94·6	97·6	97

in 3*c* und 4*c*. Dies lässt sich nur dadurch erklären, dass entweder nicht die ganze Zinnmenge in 1*c* und 2*c* sich umgewandelt hatte oder nicht die Gesamtmenge des Zinns sich in der grauen Modifikation befand beim Anfang der Messungen. Nach der 17. Umwandlung (in graues Zinn) ermittelten wir die Geschwindigkeit bei der 18. (Tabelle 3) und fanden das überraschende Resultat, dass die Geschwindigkeit in 1*c* und 2*c* bedeutend zunahm; 3*c* und 4*c* zeigten eine verhältnismässig viel geringere Zunahme. Die M.G. in 1*c* und 2*c* stiegen von 0·3 auf 2·5 bzw. von 0·1 auf 2·4 mm pro Minute. Wir erwärmten die Dilatometer nicht höher als auf 25·6° C. Man durfte nun erwarten, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit noch grösser werden würde als bei der 20. Umwandlung (§ 16). Tatsächlich erhielten wir bei der 20. Umwandlung noch höhere Werte.

Bemerkenswert ist, dass die M.G. in 1*c* und 2*c* unterhalb derjenigen in 3*c* und 4*c* bleiben, obwohl die gebildeten Mengen weissen Zinns, im Gegensatz mit den bei der 16. Umwandlung entstandenen, bei der 20. ungefähr gleich gross waren.

18. Das interessante Ergebnis der Bestimmungen mit den Dilatometern 1*c* bis einschliesslich 4*c* ist:

a) dass Zinn, welches sich an der Luft wiederholt umgewandelt hat, bei 25·6° C sehr grosse Verzögerungen der Umwandlungsgeschwindigkeit in weisses Zinn erleidet, und

b) dass sich ein derartiges Zinnpräparat durch folgende Manipulationen aktivieren lässt:

1. Zusatz von Xylol zum Zinn und Umwandlung des weissen Zinns in die graue Modifikation;

2. Umwandlung des grauen Zinns in das weisse bei 25·6° C. Sodann völlige Umwandlung durch Erwärmen während etwa 10 Minuten auf 50° C;

3. Umwandlung dieses weissen Zinns in das graue Metall bei −50° C (etwa 20 Stunden);

4. Umwandlung dieses grauen Zinns in das weisse bei 25·6° C. Dieses geschieht, damit das Zinn eine Umwandlung erleide bei einer Temperatur, welche nicht höher als 25·6° C sein soll. Diese Manipulation erhöht die Umwandlungsgeschwindigkeit;

5. Umwandlung des weissen Zinns in graues (bei −50° C). Ein so dargestelltes Präparat wird nunmehr eine grosse Umwandlungsgeschwindigkeit (beim Übergang in die weisse Modifikation) aufweisen. Zur Kontrolle des Aktivierungsvorganges kann man die Umwandlungsgeschwindigkeit bei der Umwandlung bei 25·6° C feststellen.

d) Aktivierung von Zinn, welches sich 26 mal an der Luft umgewandelt hatte.

19. Wir haben das vorstehend beschriebene Verfahren kontrolliert unter Verwendung von vier Dilatometern (1*d* bis einschliesslich 4*d*), welche je 5 g Zinn enthielten, welches sich 26 mal von der einen Modifikation in die andere umgewandelt hatte. Das Metall befand sich während dieser Vorgänge in einem zugeschmolzenen, mit Luft gefüllten Glasrohr. Da wir dieses Präparat für verschiedene, später noch zu erörternde Messungen verwandten, wollen wir zunächst die thermische Vorbehandlung dieses Materials kurz besprechen. Die Umwandlung in die graue Modifikation erfolgte stets bei −50° C, während die Bildung des weissen Zinns stattfand, indem das Glasrohr mit Inhalt zunächst während 1 bis 2 Stunden auf 32° C, sodann während 15 bis 40 Minuten auf 45° C erwärmt wurde. Das so erhaltene Metall war ein äusserst feines Pulver. Wir werden es im folgenden Zinn 26 nennen. Xylol wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren zugesetzt. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse zusammengestellt, welche sich auf die 28. bis einschliesslich 36. Umwandlung beziehen.

Es zeigt sich somit, dass im Anfang, bei der 28. Umwandlung, die Geschwindigkeit gering war. Die 30. Umwandlung ergab eine starke Zunahme der M.G.; das Zinn war bei der 28. Umwandlung völlig um-

Tabelle 4. Umwandlung graues Zinn → weisses Zinn bei 25·6° C.
Durchmesser der Kapillare 1 mm.

Kol. 1	Kol. 2			Kol. 3				Kol. 4			
Nr. der Umwandlung	Thermische Behandlung des Zinns bei den zwei Umwandlungen, welche der in Kol. 1 genannten vorangingen. Zeit in Stunden auf			Maximalgeschwindigkeit (M.G.) in mm pro Minute bei 25·6° C				Gebildetes weisses Zinn in Prozenten			
	+ 25·6° C	+ 45° bis + 50° C	— 50° C	1*d*	2*d*	3*d*	4*d*	1*d*	2*d*	3*d*	4*d*
28	—	—	18½	1·1	3·9	1·0	2·9	94·2	92	97·6	96·6
30	3½	1/6	43½	3·6	5·7	5·1	5·8	87	88·3	95·7	94·4
32	23	—	23½	6·1	10·8	7·6	8·6	70	84·8	91	87·5
34	2	—	46	6·1	8·6	7·6	8·9	95·2	94	97·2	96·2
36	1½	5/6	22	4·0	5·4	5·7	5·4	92·7	92·6	96·5	95·4
	1½	1/6									

gewandelt durch 10minutiges Erwärmen auf 50° C. Diese Zunahme blieb bestehen bei der 32. Umwandlung, als das Zinn bei der vorangehenden (in die weisse Modifikation) nur auf 25·6° C gehalten war.

Die M.G. sind zugenommen von der 28. Umwandlung an. Im Dilatometer 1*d* von 1·1 bis 1·6; für 2*d* von 3·9 bis 10·8; für 3*d* von 1·0 bis 7·6 und für 4*d* von 2·9 bis 8·6 mm pro Minute.

20. Um festzustellen, ob sich noch grössere Werte für die M.G. erreichen liessen, wandelten wir unser Material nochmals bei 25·6° C um (34. Umwandlung), welche Behandlung nach dem oben Gefundenen (§ 16) die Umwandlungsgeschwindigkeit günstig beeinflussen kann. Es ergab sich indes, dass die 34. Umwandlung eine Zunahme der M.G. nicht zeigte: das Zinn hatte offenbar seine grösste Aktivität erreicht. Nach dieser Messung hielten wir das Metall während 50 Minuten auf 50° C. Wir erwarteten, dass es nunmehr bei der folgenden (36.) Umwandlung eine geringere M.G. aufweisen würde, wie wir bei den früheren Messungen stets gefunden hatten. Tatsächlich war das auch jetzt der Fall: Dilatometer 1*d* zeigte eine Abnahme der M.G. von 6·1 auf 4·0; 2*d* eine solche von 8·6 auf 5·7; 3*d* von 7·6 auf 5·7; 4*d* von 8·9 auf 5·4 mm pro Minute.

Eine Wiederholung dieser Versuche mit acht anderen Dilatometern führte zu demselben Ergebnis (DL., S. 55 ff.).

e) Der Einfluss des Schüttelns auf die Geschwindigkeit der polymorphen Umwandlung.

21. Da bekanntlich bei polymorphen Umwandlungen die bei der herrschenden Temperatur stabile Modifikation infizierend auf die dann metastabile wirkt, liess sich erwarten, dass Schütteln eines Gemisches

von weissem und grauem Zinn oberhalb der Umwandlungstemperatur eine Beschleunigung der Umwandlung des grauen Zinns in die weisse Modifikation herbeiführen würde. Zwecks Prüfung der Richtigkeit dieses Schlusses stellten wir folgende Versuche an: Vier Dilatometer 1*s* bis einschliesslich 4*s*, deren Form aus Fig. 5 ersichtlich ist, füllten wir je für ein Drittel mit 5 g Zinn, welches sich achtmal an der Luft nach beiden Richtungen umgewandelt hatte und brachten zwei der Dilatometer (3*s* und 4*s*) in einen Schüttelapparat[1]) (Fig. 5), welcher uns instand setzte, das Zinn während der Umwandlung kräftig durcheinander zu wirbeln. Diese Dilatometer, sowie die beiden anderen (1*s* und 2*s*) befanden sich in einem Thermostaten, welcher auf 25·6° C gehalten wurde. Die beiden letztgenannten wurden nicht geschüttelt.

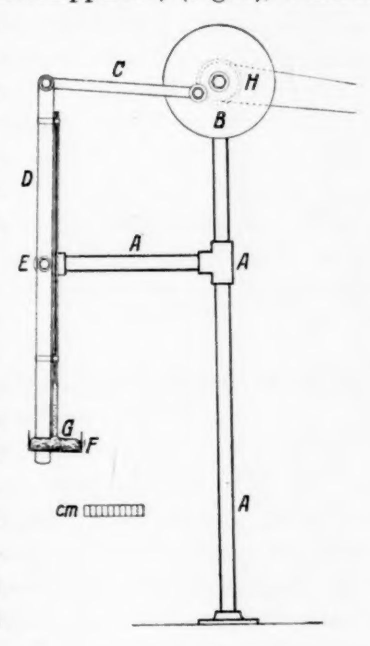


Fig. 5.

Das Zinn war nach dem achtmaligen Umwandeln während 114 Stunden auf −50° C gehalten (9. Umwandlung weisses Zinn → graues Zinn). Sodann erfolgte die Bestimmung der Umwandlungsgeschwindigkeit bei 25·6° C. Die beiden „Schütteldilatometer" wurden in Bewegung gesetzt, als deren Menisken sich in der Richtung einer Volumenabnahme infolge der Umwandlung des grauen Zinns in das weisse zu bewegen anfingen.

22. Tabelle 5 enthält die Versuchsergebnisse: Auffallend ist, dass das Zinn in sämtlichen Apparaten sich zunächst sehr langsam umwandelte. Nach 40 Minuten fängt in 3*s* und 4*s* die Geschwindigkeit stark zu steigen an und erreicht ein Maximum von 3·4 bis 3·5 mm pro Minute, während die entsprechenden Werte für 1*s* bzw. 2*s* nur 0·25 bis 0·2 mm pro Minute betragen. Somit liegt ein grosser Unterschied in den Geschwindigkeiten vor. Derartige Versuche wurden auch mit grösseren Zinnmengen (30 g) wiederholt, sowie an solchen verschiedener thermischer Vorgeschichte: stets war das Ergebnis das nämliche (vgl. DL., S. 62).

[1]) Cohen, E. und Moesveld, A. L. Th., Z. physik. Chem. **94** (1920) 482.

Tabelle 5. Umwandlung graues Zinn → weisses Zinn bei 25·6° C. Durchmesser der Kapillare 1 mm. 10. Umwandlung.

Beobachtungs-perioden in Minuten	Verschiebung der Menisken in mm pro Minute — Ohne Schütteln		Mit Schütteln	
	1 *s*	2 *s*	3 *s*	4 *s*
5	0·03	0·03	0·1	0·06
5	0·06	0·5	—	—
5	0·2	0·1	0·1	0·2
5	—	0·06	0·1	—
10	—	—	—	—
10	—	—	0·1	0·1
10	—	—	0·1	0·1
10	0·03	0·2	0·2	0·2
10	0·1	0·1	0·4	0·3
10	0·1	0·2	0·7	0·6
10	—	—	1·3	1·0
10	0·1	0·1	2·7	2·2
10	0·03	0·03	3·3	3·0
10	0·1	0·05	3·4	3·5
10	0·05	0·03	2·7	3·2
10	0·1	—	2·2	2·6
10	—	—	1·4	1·7

Drittes Kapitel.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit graues Zinn → weisses Zinn bei verschiedenen Temperaturen.

a) Zweck der Untersuchung.

23. Wir beabsichtigten nunmehr festzustellen, ob ein Zinnpräparat, welches nach dem oben (§ 18) beschriebenen Verfahren aktiviert worden war — dieses Verfahren war auf den Ergebnissen von Messungen der Umwandlungsgeschwindigkeit graues Zinn → weisses Zinn bei 25·6° C begründet — auch bei anderen Temperaturen, speziell bei solchen in der Nähe der Umwandlungstemperatur, eine solche Aktivität aufweist.

Damit man die sich umwandelnde Masse als konstant betrachten durfte[1]), haben wir bei verschiedenen Temperaturen während kurzer Zeit die Umwandlungsgeschwindigkeit eines Zinnpräparates gemessen, von welchem zuvor festgestellt war, dass es bei 25·6° C eine grosse Aktivität besass.

b) Die Messungen.

24. Wir beschickten ein Dilatometer (Dm *H*) mit 28·5 g Zinn 26 (vgl. § 19), setzten Xylol nach dem beschriebenen Verfahren zu und schmolzen eine Kapillare an, welche 1 m lang war und deren Dia-

[1]) Cohen, E. und van Eyk, C., Z. physik. Chem. **30** (1899) 601.

meter etwa 1 mm betrug. Wir wählten diese Kapillare so lang, damit man die Volumenänderung des Zinns bei völliger Umwandlung (welcher 860 mm entsprachen) messen konnte. Für die Temperaturkorrekturen verweisen wir auf DL., S. 70.

Wir aktivierten unser Zinn nach dem Verfahren, welches oben erörtert wurde (Einzelheiten findet man in DL., S. 68 und 69). Nach der 30. Umwandlung zeigte das Metall seine grösste M.G. Dieselbe betrug 33·2 mm pro Minute. Bemerkenswert ist, dass diese M.G. fünfmal so gross war als die, welche wir früher für 5 g Zinn gefunden hatten; es besteht also Proportionalität zwischen den sich umwandelnden Massen und deren Geschwindigkeit. Die 34. Umwandlung (die 33. war die Umwandlung weisses Zinn → graues Zinn) benutzten wir zur Darstellung eines Gemisches von 25 % weissem und 75 % grauem Zinn bei 25·6° C (vgl. DL., S. 69). Mit dem so erhaltenen Präparat ermittelten wir nunmehr die Umwandlungsgeschwindigkeiten bei 18·05°, 16·95°, 15·97° bzw. 14·98° C. Tabelle 6, erste Reihe, enthält die diesbezüglichen Ergebnisse. Es wurden bei diesen Messungen nur 3 % des gesamten Metalls umgewandelt.

Tabelle 6. Dilatometer *H*. Umwandlung graues Zinn → weisses Zinn.

1. Reihe					2. Reihe				
Temp. in °C	Zeit der Umwandlung in Min.	Gesamtverschiebung des Meniscus in mm	Umwandlungsgeschwindigkeit in mm pro Stunde		Temp. in °C	Zeit der Umwandlung in Min.	Gesamtverschiebung des Meniscus in mm	Umwandlungsgeschwindigkeit in mm pro Stunde	
			gemessen	umgerechnet*)				gemessen	umgerechnet*)
18·05	59	15·3	15·6	22·5	18·0	30	7·1	14·2	20·4
					17·5	40	4·8	7·2	10·3
16·95	70	6·6	5·7	8·2	17·0	70	5·0	4·3	6·2
					16·5	70	2·8	2.4	3·4
15·97	140	4·7	2·0	3·0	16·0	62	1·5	1·5	2·2
14·98	250	3·4	0·7	1·0					

*) Auf einer Kapillare von 1 mm Durchmesser.

In keinem der Dilatometer traten Verzögerungserscheinungen auf. Die Aktivität dieses Zinns ist eine ganz enorme im Vergleich zu derjenigen von früher dargestellten Präparaten. Das hier benutzte Metall wandelte sich bei 15° C 4000mal so schnell um als das von ERNST COHEN und DOUWES DEKKER[1]) seiner Zeit dargestellte.

[1]) COHEN, E. und DEKKER, D., Z. physik. Chem. **127** (1927) 178.

Eine zweite Messungsreihe führten wir mit demselben Präparat bei 18°, 17·5°, 17°, 16·5° bzw. 16° C aus. Auch jetzt wandelte sich im ganzen nur 3% der gesamten Zinnmenge um. Tabelle 6, zweite Reihe, enthält die Ergebnisse. Aus dieser Tabelle ergibt sich auch deutlich der enorme Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Umwandlung.

25. Zum Schluss haben wir auch die Umwandlungsgeschwindigkeit des Vorganges weisses Zinn → graues Zinn an unserem aktiven Präparat in der Nähe der Umwandlungstemperatur festgestellt, und zwar bei 11·40°, 10·40° bzw. 9·40° C. Tabelle 7 enthält die Ergebnisse. Es wurde eine 6700mal so grosse Geschwindigkeit beobachtet (DL., S. 78) als bei den Präparaten, welche seinerzeit von Ernst Cohen und Douwes Dekker[1]) verwendet wurden.

Tabelle 7. Dilatometer *K*. Umwandlung weisses Zinn → graues Zinn.

Temperatur °C	Dauer der Umwandlung in Min.	Verschiebung des Meniscus in mm	Umwandlungsgeschwindigkeit in mm pro Std.
11·40	40	4·0	6
10·40	30	6·0	12
9·40	25	7·3	17·5

26. Zusammenfassend ergibt sich betreffs der Umwandlung graues Zinn ⇄ weisses Zinn bei Temperaturen in der Nähe des Umwandlungspunktes (13·2° C), dass dieselbe dort mit bequem messbarer Geschwindigkeit vor sich geht. Verzögerungen treten nicht ein.

Viertes Kapitel.

Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.

a) Zusammenfassung.

27. Bevor wir zur Diskussion der erhaltenen Ergebnisse schreiten, geben wir der bequemeren Übersicht wegen zunächst eine kurze Zusammenfassung derselben.

1. Wiederholtes Umwandeln des Zinns von der einen in die andere Modifikation unter Abschluss der Luft (durch Xylol) erzeugt bei 25·6° C eine Zunahme der Umwandlungsgeschwindigkeit des grauen Zinns in das weisse, bis diese, nach mehreren Umwandlungen, deren Anzahl von der thermischen Vorbehandlung des Metalls abhängt, einen Maximalwert erreicht. Letzterer ist für gleiche Zinnmengen, welche in der nämlichen Weise behandelt wurden, derselbe. (Für 5 g Zinn betrug

[1]) Cohen, E. und Dekker, D., Z. physik. Chem. **127** (1927) 178.

die M.G. 6 bis 8 mm pro Minute bei 25·6° C, gemessen in einer Kapillare von 1 mm Durchmesser. Dies entspricht der Umwandlung von 120 bis 150 mg Zinn pro Minute.)

Die Zahl der Umwandlungen, nach welcher die M.G. eintrat, ist geringer, je nachdem die Zahl der Umwandlungen, bei denen sich vor dem Erreichen des Maximums 100% weisses Zinn gebildet hat, eine grössere war. So lag z. B. in dem Fall, dass das Zinn sich durch Erwärmen auf 45° C (siehe § 15) jedesmal für 100% in die weisse Modifikation umgewandelt hatte, das Maximum bei der 10. Umwandlung, während dasselbe erst bei der 28. eintrat, als die genannte Umwandlung sich einige Male sehr unvollkommen vollzogen hatte (siehe § 6).

Nach einer grösseren Anzahl Umwandlungen kehrte die M.G. auf ihren Anfangswert zurück, nachdem dieselbe zunächst einen Höchstwert (6 bis 8 mm pro Minute) erreicht hatte, welche den der 1. Umwandlung um viele Male (bis zehnmal) übertraf.

2. Die Temperatur, bei welcher die vorangehende Umwandlung in weisses Zinn stattgefunden hat, übt auf die Umwandlungsgeschwindigkeit (bei 25·6° C) von wiederholt umgewandeltem grauem Zinn einen stark ausgeprägten Einfluss. Während vorangehendes Erwärmen auf 25·6° C (zwischen diesem Erwärmen und der Messung der Geschwindigkeit bei 25·6° C lag eine Umwandlung in graues Zinn) die Umwandlungsgeschwindigkeit erhöht, niemals aber erniedrigt, übt ein selbst sehr kurzes (10 Minuten) Erwärmen auf +50° C einen sehr ungünstigen Einfluss auf die Umwandlungsgeschwindigkeit, welcher grösser ist, je nachdem das Zinn sich eine grössere Anzahl Male umgewandelt hat und somit feiner zerteilt war.

Obwohl wir eine ausführliche Untersuchung nach dieser Richtung nicht anstellten, liess sich dennoch konstatieren, dass auch die Umwandlung weisses Zinn → graues Zinn durch vorangehendes Erwärmen beeinflusst wird. Weisses Zinn, welches wir darstellten, durch fein verteiltes graues Zinn völlig bei +50° C umzuwandeln, hatte sich, nachdem es tagelang auf −50° C gehalten war, noch nicht zu 100% in graues umgewandelt (DL. S. 63), während ein weisses Präparat, welches wir aus diesem grauen durch Erwärmen auf 25·6° C hergestellt hatten, sich innerhalb weniger Stunden bei −50° C völlig in die graue Modifikation umwandelte.

3. Die Geschwindigkeit der Umwandlung graues Zinn → weisses Zinn verläuft am schnellsten, wenn sich etwa 30% weisses Zinn gebildet hat. Dieser Prozentsatz ist geringer, je nachdem die Umwandlung langsamer vor sich geht. Die Grenzen der gefundenen Prozentgehalte liegen zwischen 10 und 40.

Bei hier nicht näher beschriebenen Versuchen ergab sich, dass auch, falls die Umwandlung graues Zinn → weisses Zinn sich bei 20° bzw. 30° C vollzieht, die Geschwindigkeit ein Maximum aufweist, wenn sich 30% weisses Zinn gebildet hat.

4. Wiederholt an der Luft umgewandeltes graues Zinn weist bei 25·6° C, das ist also 12° oberhalb der Umwandlungstemperatur, eine sehr geringe Umwandlungsgeschwindigkeit auf (§ 17).

5. Die Umwandlungsgeschwindigkeit des Vorganges graues Zinn → weisses Zinn lässt sich enorm vergrössern durch Schütteln des Metalls während der Umwandlung. Diese Geschwindigkeit liess sich um viele Hunderte Prozent steigern.

6. Es gelang uns, ein Verfahren ausfindig zu machen, welches uns instand setzte, ein inaktives Zinn stark zu aktivieren (§ 18).

7. Besonders betonen wir die Tatsache, dass ein in dieser Weise aktiviertes Präparat sich auch bei anderen Temperaturen, z. B. in der Nähe der Umwandlungstemperatur (13·2° C), ohne irgendwelche Verzögerung reversibel umwandelt.

8. Schliesslich sei noch auf die eigentümliche Erscheinung hingewiesen, welche in § 13 beschrieben wurde, dass bei der Umwandlung bei 25·6° C des grauen Zinns in das weisse stets eine scharfe Trennungslinie zwischen den beiden Modifikationen auftrat.

b) Diskussion.

28. Bekanntlich nimmt man an, dass bei polymorphen Umwandlungen die Umwandlung der einen in die andere Modifikation an bestimmten Punkten einsetzt, welchen man den Namen Keime oder Kerne beilegt. Über diese Umwandlungskerne ist bisher nur wenig bekannt, obwohl festgestellt wurde, dass Keime der bei gegebenen Verhältnissen stabilen Modifikation die Umwandlungsgeschwindigkeit der sich mit diesen in Berührung befindlichen metastabilen, enorm zu beschleunigen imstande sind.

Da c. p. die Umwandlungsgeschwindigkeit fein zerteilter polymorpher Stoffe eine weit grössere ist als die, welche dieselben im massiven Zustande aufweisen[1]), erhält man den Eindruck, dass Form und Art der Bearbeitung des Materials einen Einfluss auf die Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen üben.

Nun lässt sich ein polymorphes Metall in Pulverform überführen durch mechanische Bearbeitung oder auch durch mehrfaches Umwandeln von der einen in die andere Modifikation. Im letztgenannten Falle tritt die Zerkleinerung ein infolge der die Umwandlung begleitenden Volumenänderung. In beiden Fällen erleidet das ursprüngliche kristallinische Material Formänderungen, während die Arbeit, welche für die Bearbeitung erfordert wird, sich teilweise in Wärme umwandelt, teilweise den Energieinhalt des bearbeiteten Stoffes erhöht. Diese Überlegung führt uns in das Gebiet der Rekristallisationsvorgänge. A. E. van Arkel und P. Koets[2]) haben auf Grund eines Studiums der Umwandlung α-Eisen $\rightarrow$ γ-Eisen den Nachweis geliefert, dass Rekristallisationskerne und Umwandlungskerne wesensgleich sind, d. h., dass die Keime, welche in einem deformierten Metall Ausgangspunkte für neue Kristalle bilden, zugleich auch als Keime für Kristalle auftreten können, welche bei der Umwandlung in eine neue Modifikation entstehen. Unter „Keimen" werden wir im folgenden mit van Arkel und van Bruggen[3]) diejenigen Stellen eines Materials verstehen, wo sich spontan Kristallanfänge bilden können, während wir diese Kristallanfänge selbst, wie es die genannten

---

[1]) Cohen, E. und Moesveld, A. L. Th., Z. physik. Chem. **94** (1920) 450. [2]) van Arkel, A. E. und Koets, P., Z. Physik **41** (1927) 701. [3]) van Arkel und van Bruggen, Z. Physik **42** (1927) 795.

Autoren tun, mit dem Namen „Kerne“ belegen. Obwohl hier offenbar mit dem Namen Kristall ein Kristall gemeint ist, welcher sich durch Rekristallisation gebildet hat, d. h. also ein solcher derselben Modifikation als das Ausgangsmaterial, können wir auf Grund unserer obigen Ausführungen dem Begriff „Kern“ hinzufügen, dass dieser im Falle einer polymorphen Umwandlung der erste Anfang eines Kristalles der anderen Modifikation ist.

Nach W. G. BURGERS[1]) treten bei der Deformation eines Metalles an bestimmten Stellen „Gitterkrümmungen“ ein. Infolge einer Temperaturerhöhung, d. h. durch die Zunahme der Wärmebewegung der Atome im gekrümmten Teil, werden dieselben in das stabile Gitter übergehen und einen Kern bilden, welcher indes nicht dieselbe Orientierung hat als das nicht deformierte Gitter. Offenbar tritt nach der oben erörterten Definition von VAN ARKEL eine derartige „Gitterkrümmung“ als Keim auf, während das sich an jener Stelle bildende stabile Gitter den Kern bildet. Es wird nunmehr von der Grösse der „Spannung“ in einem derartigen Keim abhängen, ob dieser bei gegebener Temperaturerhöhung sich in einen Kern umwandeln kann. Ist die Deformation eine geringe, so ist es möglich, dass bei einer Temperaturzunahme die Atome des nur wenig deformierten Gitterteiles auf ihren früheren Platz zurückgehen. Bei dieser sogenannten „Kristallerholung“ findet somit Kernbildung nicht statt.

Betreffs der Deformation in polykristallinischem Material kommt BURGERS[2]) zu dem Schluss, dass „alle Kristallite im feinkörnigen Ausgangsmaterial bei der Deformation im grossen und ganzen gleich stark „beansprucht“ worden und bei der Rekristallisation also alle zur Keimbildung ungefähr gleich geeignet sind“. Dieser Schluss, welcher auf der Untersuchung deformierter polykristallinischer Aluminiumplättchen fusst, gilt zweifelsohne auch für mechanisch bearbeitetes Zinn. Es ergibt sich nämlich aus VAN ARKELS Untersuchungen[3]), dass die Rekristallisation des Zinns und des Aluminiums sich mittels desselben Schemas beschreiben lassen. Der einzige Unterschied zwischen beiden ist, dass die Bearbeitungsrekristallisation des stark deformierten Zinns bereits bei Zimmertemperatur deutlich stattfinden kann, während dies beim Aluminium erst bei viel höherer Temperatur der Fall ist.

---

[1]) BURGERS, W. G., Z. Physik **67** (1931) 605; **81** (1933) 143. Vgl. auch VAN LIEMPT, Z. anorg. allg. Chem. **195** (1931) 366. [2]) BURGERS, Metallwirtsch. **11** (1932) 251. [3]) VAN ARKEL, Z. Physik **51** (1932) 534.

29. Wir wollen nun untersuchen, ob es möglich ist, dass sich bei der Umwandlung graues Zinn $\rightleftarrows$ weisses Zinn Keime bilden. Zunächst betrachten wir die Umwandlung graues Zinn $\rightarrow$ weisses Zinn.

Bei Untersuchungen über den Mechanismus der Umwandlung des Austenits in Ferrit durch G. Kurdjumow und G. Sachs[1]), sowie bei denjenigen von G. Wassermann[2]) über die Umwandlungen des *α-Co* in *β-Co* und von W. G. Burgers[3]) über *α-Zr* und *β-Zr* hat sich herausgestellt, dass komplizierte Gleitungen und Drehungen der Kristallflächen eine Rolle spielen. Macht man die Annahme, dass dies auch bei der Umwandlung graues Zinn $\rightarrow$ weisses Zinn der Fall ist, so werden jene Gleitungen, ebenso wie die durch Deformation eintretenden, infolge der vorhandenen „Lockerstellen"[4]) in den Kristallen Keime erzeugen. Es findet dann während der Umwandlung graues Zinn $\rightarrow$ weisses Zinn Bildung von Keimen statt, welche bei einer späteren Umwandlung in die graue Modifikation als solche zu fungieren und dann in graue Umwandlungskerne sich umzuwandeln imstande sind.

30. In der nämlichen Weise bilden sich Keime bei der Umwandlung weisses Zinn $\rightarrow$ graues Zinn. Der Versuch ergibt, dass dieser Vorgang von einer derartigen Volumenänderung begleitet ist, dass das Material zertrümmert wird. Es tritt also offenbar eine stark deformierende Kraft auf, welche an bestimmten Stellen des Materials Spannungen hervorruft. Dies bedeutet dann, dass sich Keime bilden, welche bei einer späteren Umwandlung in weisses Zinn als Umwandlungskerne fungieren können. Wir werden also zur Annahme geführt, dass sich bei der Umwandlung graues Zinn $\rightarrow$ weisses Zinn Keime bilden, welche sich bei einer späteren Umwandlung in Umwandlungskerne der stabilen Modifikation umzuwandeln imstande sind.

31. Wendet man die obigen Überlegungen auf den von uns studierten Fall des Zinns an, so ergibt sich folgendes Bild: Infolge der Bearbeitung des Zinnblockes mit der Feile treten Verschiebungen bzw. Gleitungen im Material ein, welche zur Folge haben, dass die deformierten Zinnteilchen (von der Grösse von etwa 3 bis 4 mm) sich von dem Block lösen. Dieselben besitzen infolge der Bearbeitung örtlich einen grösseren Energieinhalt, können somit als Keime für die Umwandlung weisses Zinn $\rightarrow$ graues Zinn fungieren. Bringt man

[1]) Kurdjumow, G. und Sachs, G., Z. Physik **64** (1930) 325. [2]) Wassermann, G., Metallwirtsch. **11** (1932) 61. [3]) Burgers, W. G., Physica **1** (1934) 561. [4]) Smekal, Z. Physik **36** (1925) 288.

dieses Zinnfeilicht nunmehr auf $-50°$ C, so ist der Energieüberschuss dieser Keime über die dann stabile Modifikation (graues Zinn) grösser als derjenige des übrigen weissen Zinns. Eine Anzahl dieser Keime wird eine so grosse Energie besitzen, dass sich dort spontan das stabile Gitter (graues Zinn) bilden wird. Die so gebildeten grauen Kerne werden sodann das noch vorhandene weisse Zinn durch Impfwirkung in graues umwandeln. Da die Umwandlung in graues Zinn gleichfalls eine Deformation des Materials zur Folge hat, bilden sich wiederum Spannungen in den Teilchen aus, welche bei der folgenden Umwandlung in weisses Zinn als Keime fungieren werden. Diese Umwandlung vollzog sich in unseren Versuchen auf einem der drei folgenden Wege:

a) Das graue Zinn wandelte sich nur bei 25·6° C um. Diese Umwandlung war niemals vollständig.

b) Das graue Zinn wandelte sich zum grössten Teil bei 25·6° C um; sodann erwärmte man es während 10 Minuten auf 50° C. Die Umwandlung in weisses Zinn erfolgte vollständig.

c) Das graue Zinn wurde bei 45° C völlig in weisses umgewandelt.

Eine gewisse Zahl der im grauen Zinn gebildeten Keime wandelt sich beim Erwärmen auf 25·6° C (oder auf höhere Temperatur) in weisse Kerne um; von dort aus vollzieht sich dann die weitere Umwandlung des übrigen grauen Zinns in die weisse Modifikation. Während dieser Umwandlung bilden sich dann wiederum Keime, welche bei der folgenden in graues Zinn wirksam sind. Nach dieser Umwandlung folgte wieder die in weisses Zinn, welche nach einer der unter a, b bzw. c genannten Verfahren stattfand. Sodann folgte wieder die Umwandlung in graues Zinn usw. Da die Teilchen bei jeder Umwandlung in die graue Modifikation kleiner werden, nimmt deren Anzahl zu und damit auch die Zahl der Keime, folglich auch die Geschwindigkeit der Umwandlung: Die Umwandlungsgeschwindigkeit steigt, wenn die Zahl der Umwandlungen zunimmt. Nun ergibt aber der Versuch, dass die Geschwindigkeit nach einer gewissen Anzahl Umwandlungen ein Maximum erreicht. Die Erklärung dieser Tatsache ist nun darin zu suchen, dass die Temperatur, auf welche man das Zinn vor der Umwandlung weisses Zinn $\rightarrow$ graues Zinn erwärmte (auf welche die Messung der Umwandlungsgeschwindigkeit graues Zinn $\rightarrow$ weisses Zinn bei 25·6° C folgte) einen grossen Einfluss auf diese gemessene Geschwindigkeit übt. Die Umwandlung in graues Zinn vollzog sich stets bei $-50°$ C, einer so tiefen Temperatur, dass

wir annehmen dürfen, dass die sich bildenden Keime nicht infolge „Kristallerholung" oder Rekristallisation verschwinden werden.

32. Ganz anders war indes der Sachverhalt, als wir die Umwandlung des grauen Zinns in weisses bei höherer Temperatur (25·6°, 45° bzw. 50° C) ausführten.

Während der Umwandlung graues Zinn → weisses Zinn bilden sich, wie bereits betont wurde, Keime. Werden aber die Teilchen sehr klein und die Zahl der Keime pro Teilchen eine sehr geringe, so werden diese infolge „Erholung" verschwinden. Man darf ja annehmen, dass beim Kleinerwerden der Teilchen die bei der Umwandlung eintretende Deformationsenergie gleichfalls geringer wird und damit auch die Energie des betreffenden Keimes. Nach einer geringen Deformation werden die Atome leichter ihre frühere Lage wieder einnehmen als nach einer stärkeren. Die Umwandlung in graues Zinn wird dann langsamer vor sich gehen, da nunmehr eine gewisse Zahl der weissen Zinnteilchen keimlos ist. Diese Teilchen müssen sich somit durch Impfwirkung von aussen her in graues Zinn umwandeln und nicht mehr von innen heraus durch eigene Kerne; die weissen Zinnteilchen bröckeln ab und enthalten keine Keime mehr. Dies bedeutet, dass die folgende Umwandlung dieser Teilchen in weisses Zinn im Vergleich mit der vorangehenden langsamer stattfinden wird.

In dem Masse, wie die Zahl der Teilchen, welche eine derartige „kritische" Dimension aufweisen, zunimmt, wird die Umwandlungsgeschwindigkeit der Zinnmasse dann stärker beeinflusst werden. Es wird ein Maximum der Umwandlungsgeschwindigkeit eintreten, sobald die beiden sich entgegenwirkenden Faktoren, d. h. die Zunahme der Keimzahl infolge der wiederholten Umwandlungen und die Abnahme der Keimzahl infolge der Verminderung der Dimension der Teilchen — infolge des Temperatureinflusses — denselben Wert erreichen.

Tatsächlich beobachtet man nach einer gewissen Zahl von Umwandlungen — der Vorgang verläuft ganz allmählich — eine starke Abnahme der Umwandlungsgeschwindigkeit (gemessen bei 25·6° C). Der Einfluss der Temperatur kommt bei 25·6° C noch nicht stark zur Geltung. Dies ist wohl der Fall bei 45° und 50° C. Kurzes Erwärmen (10 Minuten) auf 50° C genügt, um die Geschwindigkeiten der Umwandlungen in graues Zinn und die in weisses stark herabzusetzen. Dieser Temperatureinfluss auf die Geschwindigkeit wird denn auch viel grösser, wenn das Zinn eine grössere Zahl Umwandlungen durchgemacht hat und somit in feinerer Zerteilung vorliegt.

33. Auch die Tatsache, dass das Maximum der Umwandlungsgeschwindigkeit nach einer so sehr verschiedenen Anzahl Umwandlungen eintreten kann, welche abhängt von der thermischen Behandlung des Präparates während dieser Umwandlungen, wird nunmehr verständlich. Wie wir oben (§ 27) auseinandersetzten, trat in dem Fall, worin sich das graue Zinn jedesmal für 100% in die weisse Modifikation bei 45° C umwandelte, das Maximum bereits bei der 10. Umwandlung ein. Infolge der vollständigen Umwandlung des Metalls beteiligen sich sämtliche Partikel an der Umwandlung, so dass bald eine feine Zerteilung erreicht wird. Ausserdem findet die Umwandlung in weisses Zinn bei 45° C statt, einer Temperatur, bei welcher die kleinen Teilchen leicht ihre Keime infolge „Kristallerholung" verlieren. Beide Faktoren, das baldige Feinwerden der Teilchen und der Einfluss der Temperatur, bei welcher sich die Umwandlung vollzieht, werden zur Folge haben, dass das Maximum der Geschwindigkeit bereits nach einer geringeren Zahl Umwandlungen erreicht wird.

Dagegen tritt das Maximum erst nach einer viel grösseren Zahl von Umwandlungen ein, falls die Umwandlung in weisses Zinn einige Male unvollständig und bei einer niedrigeren Temperatur als 45° C stattfindet. Dies war z. B. der Fall mit dem Zinn der Dilatometer 1*a* bis einschliesslich 6*a* sowie in anderen Fällen (DL., S. 34). Die Umwandlung in die weisse Modifikation vollzog sich damals einige Male ausschliesslich bei 25·6° C, während das graue Zinn sich unvollständig in das weisse umwandelte. Infolgedessen wurde eine feine Zerteilung nicht bald erreicht; ausserdem aber wird c. p. bei 25·6° C eine weit geringere Zahl von Keimen vernichtet als bei 45° C. Es war zu erwarten, dass das Maximum nunmehr nach einer weit grösseren Zahl Umwandlungen eintreten würde, wie dies auch bei den Dilatometern 1*a* bis einschliesslich 6*a* der Fall war (nach der 28. Umwandlung).

Dass die Zahl der Rekristallisationskeime (und somit auch die der Umwandlungskeime) durch Temperaturerhöhung abnehmen muss, wurde bereits von ALTHERTUM[1]) und von VAN LIEMPT[2]) nachgewiesen.

34. Eine weitere, von uns festgestellte, sehr wichtige Tatsache ist die, dass ein wiederholt an der Luft umgewandeltes graues Zinnpräparat bei 25·6° C sich nur äusserst langsam bzw. gar nicht in die weisse Modifikation umwandelt. Eine nähere Betrachtung der Vorbehandlung eines derartigen Präparates bringt uns die Erklärung

[1]) ALTHERTUM, Metallk. **14** (1922) 417. [2]) VAN LIEMPT, Z. anorg. allg. Chem. **195** (1931) 366.

dieses Verhaltens. Wir stellten das Präparat dar durch wiederholte Umwandlung des Feilichts von der einen in die andere Modifikation, und zwar bei $-50°$ C bzw. $+50°$ C, bei Temperaturen also, bei denen eine Verzögerung nicht eintritt. Diese Umwandlungen fanden statt in der Luft, welche sich in dem zugeschmolzenen Glaszylinder befand, welcher das Zinn enthielt. Ausserdem kam das feinzerteilte Zinn noch während einiger Zeit mit der Zimmerluft in Berührung während der Überführung in die Dilatometer und des Wägens in denselben. Nach den Untersuchungen von Ernst Cohen und Bredée[1]) überzieht das Zinn sich unter diesen Verhältnissen mit einer dünnen Oxydhaut.

Bei der wiederholten Umwandlung des grauen Zinns in das weisse bei $+50°$ C werden bei genügend feiner Zerteilung die Partikel nur wenig oder auch gar keine Keime enthalten. Ausserdem aber sind diejenigen Teilchen, welche sich wohl spontan in die andere Modifikation umwandeln können, nicht imstande, die sich mit ihnen in Berührung befindlichen Partikel zu infizieren, da die Oxydhaut schützend wirkt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit eines derartigen grauen Zinns in weisses wird somit z. B. bei 20° C eine sehr geringe sein.

Was geschieht nun aber beim Aktivieren eines derartigen inaktiven Präparates? Wir nehmen an, dass wir von inaktivem, fein zerteiltem Zinn als weisse Modifikation ausgehen. Bringt man dasselbe unter Xylol, um es gegen weitere Oxydation zu schützen und hält es während 24 Stunden auf $-50°$ C, so wandeln sich die mit einer Oxydhaut umhüllten Teilchen in die graue Modifikation um; dieser Vorgang ist von einer beträchtlichen Volumenzunahme begleitet. Infolgedessen zerfallen die Partikel und die Oxydhaut wird zerrissen. Wandelt man nunmehr das Zinn in die weisse Modifikation um (bei $+50°$ C), so rollen die Teilchen infolge der nun stattfindenden Volumenabnahme durcheinander, so dass bei der folgenden Umwandlung in graues Zinn die nunmehr zerstörten Oxydhäutchen die Teilchen nicht mehr voneinander trennen und Impfwirkung möglich wird. Sodann wandelt man das graue Zinn um in weisses bei 25·6° C zwecks Vermehrung der Zahl der Keime, welche infolge der Umwandlung in weisses Zinn bei $+50°$ C herabgesetzt war. Hierauf wandelt man das Metall wieder in graues um und schliesslich bei 25·6° C zu einem Betrag von 30% in weisses. Das so erhaltene Gemisch besitzt auch

[1]) Cohen, E. und Bredée, Proc. Acad. Amsterdam 38 (1935) 130.

in der Nähe der Umwandlungstemperatur eine beträchtliche Umwandlungsgeschwindigkeit.

Auch andere Versuche bewiesen, im Anschluss an Messungen von ERNST COHEN und BREDÉE[1]), dass die Zinnteilchen, welche sich wiederholt an der Luft umgewandelt haben, mit einer Oxydhaut bedeckt sind (DL., S. 99).

35. Der Einfluss des Schüttelns lässt sich wohl dahin erklären, dass ein Kern pro Zeiteinheit eine weit grössere Zahl nicht umgewandelter Teilchen berührt als in dem Falle, dass dieser Kern sich in Ruhe befindet und demzufolge nur die angrenzenden Teilchen zu infizieren imstande ist.

36. Für eine mögliche Erklärung für das Auftreten der scharfen Trennungslinie zwischen grauem und weissem Zinn, von welcher oben (§ 13) die Rede war, verweisen wir auf DL., S. 100.

37. Wir weisen am Ende dieses Kapitels darauf hin, dass einige von TAMMANN und DREYER[2]) gelegentlich einer Untersuchung über die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit des weissen Zinns in das graue beobachtete Erscheinungen sich in guter Übereinstimmung befinden mit unserer hier gegebenen Erklärung derjenigen, welche bei der Umwandlung graues Zinn → weisses Zinn auftreten (DL., S. 101).

Fünftes Kapitel.

Experimentelle Belege zu Kapitel IV.

38. Wie wir im vorangehenden Kapitel ausführten, hat man sich einen Keim in einem polymorphen Metall als eine örtliche Spannung im Kristallgitter zu denken, welche entweder durch mechanische Deformation oder infolge der Umwandlung der einen in die andere Modifikation entstanden ist. Enthält z. B. ein aus weissem Zinn gezogener Draht infolge der Deformation Keime, so können diese entweder Rekristallisationskeime oder Umwandlungskeime sein. Dies hängt davon ab, ob sich der Draht nach dem Ziehen oberhalb oder unterhalb der betreffenden Umwandlungstemperatur befindet. Erhitzt man das Zinn, so tritt Rekristallisation (und „Kristallerholung“) ein, d. h., dass die Keime sich in Rekristallisationskeime umwandeln, welche auf Kosten ihrer Umgebung wachsen. Dieses Wachsen wird

[1]) Vgl. BREDÉE, H. L., Diss., Utrecht 1928, speziell S. 138 ff. [2]) TAMMANN und DREYER, Z. anorg. allg. Chem. **199** (1931) 97.

desto schneller vor sich gehen, um so höher die Temperatur ist, auf welche man das Metall erwärmt. Bringt man einen in dieser Weise behandelten Zinndraht, aus welchem somit die vorher vorhandenen Keime verschwunden sind, auf $-50°$ C, so darf man erwarten, dass das Zinn sich nur äusserst langsam in die graue Modifikation umwandeln wird.

Völlig andere Erscheinungen sind zu erwarten, falls man den Zinndraht nach dem Ziehen sofort auf $-50°$ C bringt. In diesem Falle sind die Keime, welche sich bei der mechanischen Deformation, dem Ziehen, gebildet haben, noch vorhanden. Dieselben können sich bei dieser Temperatur, welche weit unterhalb des Umwandlungspunktes liegt, in graue Kerne umwandeln und von dort aus pflanzt sich die Umwandlung des übrigen, weissen, Zinns in das graue fort. Es lässt sich somit vorhersagen, dass ein vorher „getemperter" Zinndraht bei $-50°$ C sich langsamer in graues Zinn wird umwandeln als ein nicht getemperter. Belege zu der Richtigkeit dieser Betrachtungen liefern uns folgende (bisher nicht publizierte) Versuche von Ernst Cohen und W. A. T. Cohen-de Meester: Zwei gezogene Zinndrähte (1 bzw. 0·5 mm Durchmesser) wurden beide in zwei gleiche Teile zerschnitten. Die eine Hälfte der beiden Drähte hielt man in einem zugeschmolzenen Glasrohr sofort während 22 Stunden auf $-50°$ C, die anderen Hälften von beiden zunächst während 46·5 Stunden auf $+140°$ C (Temperung!) und dann erst während 22 Stunden auf $-50°$ C. Beide erstgenannten Hälften (nicht getempert) waren nach dieser Zeit von der Zinnpest affiziert, die letztgenannten (getemperten) hatten sich nicht geändert.

39. Wir haben eine grössere Anzahl solcher Versuche an unserem Material ausgeführt und geben in Tabelle 8 die Ergebnisse von einigen derselben wieder, während wir für die anderen auf DL., S. 107 verweisen.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass in neun Fällen (von zehn) bei den nichtgetemperten Drähten das Zinn sich nach kürzerer oder längerer Zeit in graues hatte umgewandelt. Von den zehn getemperten Drähten zeigten beim Abbrechen der Versuche sechs noch keine Andeutung einer Umwandlung, während dieselbe bei den anderen zeitlich stets bei der der entsprechenden nichtgetemperten zurückgeblieben war. Zu dem abweichenden Verhalten des Drahtes Nr. 13 ist zu bemerken, dass derselbe stark tordiert war; hier trat die Umwandlung nach derselben Zeit ein als bei dem Draht Nr. 15.

Tabelle 8. Umwandlung gezogener Drähte aus weissem Zinn in graues Zinn bei $-50°$ C.

Nummer des Drahtes	Diameter in mm	Mechanische Behandlung, welche der thermischen voranging	Getempert bei 150° C während ··· Tagen	Auf −50° C gehalten während ··· Tagen	Ergebnis
3	4	gewalzt und sodann gezogen	0	18	Umwandlung
4	4		6	28	„
2	2		0	14	„
5	2		6	52	Nihil
1	1		0	30	Umwandlung
6	1		6	52	Nihil
7	4		2	32	Umwandlung
10	4		0	4	„
8	2		2	8	„
11	2		0	4	„
9	1		2	48	Nihil
12	1		0	2	Umwandlung
13	2	gewalzt und sodann tordiert	2	2	„
15	2		0	2	„
14	1		2	48	Nihil
16	1		0	10	Umwandlung
17	2	gehämmert und sodann gezogen	2	48	Nihil
19	2		0	50	„
18	1		2	48	„
20	1		0	24	Umwandlung

Zusammenfassend lässt sich aussagen, dass bei den meisten nichtgetemperten Drähten die Umwandlung nach einiger Zeit einsetzte, während die getemperten dann noch keine Umwandlung erlitten hatten.

Derartige Versuche mit Zinnfeilicht (vgl. DL., S. 108) lieferten dasselbe Resultat: auch hier verschwinden die Keime infolge des Temperns.

Wir hoffen demnächst über unsere Studien nach dieser Richtung zu berichten, welche an einem sehr ausgedehnten Material ausgeführt wurden.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Januar 1935.

Physikalisch-chemische Studien am Zinn. X.

Die Umwandlungstemperatur graues Zinn $\rightleftarrows$ weisses Zinn.

Von

Ernst Cohen und **A. K. W. A. van Lieshout.**

(Eingegangen am 9. 2. 35.)

Da die bisherigen Bestimmungen der Umwandlungstemperatur der Umwandlung graues Zinn $\rightleftarrows$ weisses Zinn infolge der die Umwandlung begleitende Verzögerung sich nur innerhalb eines Temperaturintervalls von 2·3° C hatten ausführen lassen, wurde unter Verwendung eines hoch aktiven Materials, welches nach dem in der vorangehenden Abhandlung beschriebenen Verfahren hergestellt war, die Umwandlungstemperatur genau ermittelt. Dieselbe ergab sich zu 13·2 ± 0·1° C.

Infolge der grossen Verzögerung, welche bei der Umwandlung graues Zinn $\rightleftarrows$ weisses Zinn auftritt, war es bisher nicht gelungen, die Umwandlungstemperatur dieses Vorganges genau zu ermitteln. Während Ernst Cohen und C. van Eyk[1]) auf Grund ihrer ersten Untersuchungen schlossen, dass diese Temperatur bei etwa 20° C liegt, ergaben spätere Messungen von Ernst Cohen[2]) als grössere Mengen Material zur Verfügung standen, dass dieselbe auf etwa 18° C zu setzen ist. Eine dritte Versuchsreihe, von Ernst Cohen und Douwes Dekker[3]) ausgeführt, ermöglichte es, die betreffende Temperatur zwischen den Grenzen 12° und 14·3° C einzuschliessen. Bereits damals wurde vermutet, dass der Umwandlungspunkt in der unmittelbaren Nähe von 13° C liegen würde; genauere Versuche wurden in Aussicht gestellt.

Es ist uns erst jetzt gelungen, nach dem in der vorangehenden Abhandlung beschriebenen Verfahren ein hoch aktives Material darzustellen, welches die genannte Verzögerung nicht aufweist, so dass die genaue Ermittlung der Umwandlungstemperatur jetzt möglich war. Wir verfuhren dabei folgenderweise: Eine grössere Menge weissen Zinnfeilichtes (etwa 450 g), welches von demselben Block Banka-Zinn stammte, mit welchem Ernst Cohen und seine Mitarbeiter[4]) seit 1908 ihre diesbezüglichen Untersuchungen ausgeführt hatten, brachten wir

---

[1]) Cohen, E. und van Eyk, C., Z. physik. Chem. **30** (1899) 601. [2]) Cohen, E., Z. physik. Chem. **63** (1908) 625. [3]) Cohen, E. und Dekker, D., Z. physik. Chem. **127** (1927) 178. [4]) Cohen, E., Z. physik. Chem. **63** (1908) 625. Speziell S. 631 ff.

in ein oben offenes zylindrisches Rotkupfernetz, welches sich in einem Glaszylinder befand. Nachdem derselbe zugeschmolzen war, stellten wir ihn während einiger Tage in ein WEINHOLD-DEWARsches Gefäss in flüssiges Ammoniak (−50° C). Nach dieser Zeit hatte sich das Metall zum grössten Teil in die graue Modifikation umgewandelt. Wir führten unsere Messungen mit vier Dilatometern aus, welche 58·58, 57·13, 49·61 bzw. 61·64 g des Metalls enthielten. Die Dilatometer I, II und IV waren kugelförmig, Nr. III zylindrisch. Die verwendeten Kapillaren hatten einen inneren Durchmesser von 0·5 mm. Als Füllflüssigkeit verwendeten wir Xylol. Sodann wandelten wir das Metall zwecks Erreichung einer feinen Zerteilung wiederholt (21 mal) nach beiden Richtungen um. Die Umwandlung in graues Zinn erfolgte stets bei −50° C (während etwa 20 Stunden), die in weisses bei 45° bis 50° C (in 20 bis 40 Minuten). Das pulverige, graue Zinn wurde nunmehr bei 30° C in das weisse umgewandelt (22. Umwandlung graues Zinn → weisses Zinn), um bei der 24. Umwandlung (die 23. war die von weissem Zinn in graues) ein Präparat zu erhalten, das eine vorangehende Umwandlung bei 30° C durchgemacht hatte. Die Umwandlung nach dieser Richtung hatte die vorigen Male stets bei 50° C stattgefunden. Diese 24. Umwandlung wurde ebenfalls bei 30° C vorgenommen. Dies hatte folgenden Grund: Wir beabsichtigten ein Gemisch darzustellen, welches 40% weissen und 60% grauen Zinns enthält. Dieses Verhältnis ist nämlich das günstigste zur Erzielung einer grossen Maximalgeschwindigkeit der Umwandlung (vgl. unsere vorangehende Abhandlung). Das Verfahren zur Darstellung jenes Gemisches war folgendes: Die Dilatometer brachten wir aus dem flüssigen Ammoniak in einen Thermostaten, welcher auf 13·2° C gehalten wurde. Nachdem das Temperaturgleichgewicht erreicht war, notierten wir den Stand des Xylols in der Kapillare (Stand 1). Sodann tauchten wir die Dilatometer in einen Thermostaten, dessen Temperatur 30·00° C war und notierten wiederum den Stand des Xylols (Stand 2)[1]. Sodann setzten wir aus einer Bürette diejenige Menge Xylol (etwa 0·75 cm³) zu, welche der Volumenänderung entspricht,

[1]) Hierzu ist folgendes zu bemerken: Nach dem Erreichen der Temperatur von 30·0° C würde der Xylolmeniscus stehen bleiben, falls nicht bei dieser Temperatur Umwandlung des grauen Zinns in das weisse erfolgte, was ein Zurückziehen des Xylolfadens zur Folge hat. Eine genaue Einstellung, d. h. genaue Bestimmung des Standes 2 ist demnach nicht möglich. Nach einiger Übung ist der betreffende Fehler jedoch nur gering.

welche eintritt, wenn sich 40 % des grauen Zinns in weisses umwandelt. Nunmehr wandelten wir bei 30·00° C das graue Zinn in die weisse Modifikation um, und zwar solange, bis die Menisken den Stand 2 erreicht hatten, worauf wir die Apparate wieder in den Thermostaten von 13·2° C zurückbrachten. Es ergab sich, dass nun der Stand 1 wieder erreicht war, d. h.: es hatten sich tatsächlich etwa 40 % weisses Zinn gebildet.

Der grosse Vorteil dieses Verfahrens gegen das des mechanischen Vermischens von 40 % weissen mit 60 % grauen Zinns liegt in der Tatsache, dass wir eine viel innigere Vermischung erzielten. Die so vorbereiteten Dilatometer wurden nunmehr zwischen 12° und 14·3° C studiert. Die Temperatur hielten wir innerhalb 0·01° C konstant. Die benutzten Thermometer waren kontrolliert mittels eines von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Berlin-Charlottenburg beglaubigten BECKMANNschen Thermometers, welches in Hundertstel Grade geteilt war.

Die verwendete Kapillare hatte einen inneren Durchmesser von 0·5 mm. Nachstehende Tabelle 1 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 1. Bestimmung der Umwandlungstemperatur graues Zinn ⇄ weisses Zinn bei 1 Atm. Druck.

Temperatur in °C	Dauer der Beobachtungen in Std.	Änderungen im Stande der Menisken in mm			
		Dil. 1	Dil. 2	Dil. 3	Dil. 4
12·30	16·5	+5·3	+4·3	+1·5	+3·4
12·98	20	+4·8	28·1	—	+19·6
13·10	19	+0·9	+2·9	+0·8	+2·1
13·18	21	+0·5	+1·3	—	−0·7
13·23	17·5	−0·5	+0·4	—	+0·1
13·32	23	−1·6	−2·4	−0·9	−2·9
13·45	27	−6·2	−9·6	−2·4	−7·1

Es ergibt sich hieraus, dass die Umwandlungstemperatur des Vorganges graues Zinn ⇄ weisses Zinn bei 1 Atm. Druck zwischen 13·1° und 13·3° C liegt, d. h. bei **13·2 ± 0·1° C**.

Utrecht, VAN 'T HOFF-Laboratorium.

Januar 1935.

Über den Zustand der sorbierten Phase.

1. Teil. Sorptionsgeschwindigkeitsmessungen von Methan, Äthan und Propan an aktiver Kohle.

Von

E. Berl und E. Weingaertner.

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 2. 35.)

Es wird die Sorptionsgeschwindigkeit von Methan, Äthan und Propan an aktiver Kohle im linearen Gebiet der Sorption untersucht und die LANGMUIRsche Geschwindigkeitsfunktion im Gebiet oberhalb der kritischen Temperaturen dieser Gase als gültig gefunden.

Unterhalb T_{krit} treten beim Äthan und Propan Knicke in den Geschwindigkeitskurven auf. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt hier mit stufenweise abnehmender Geschwindigkeit. Diese Unregelmässigkeiten werden auf eine zweidimensionale Kondensation zurückgeführt, welche in der sorbierten Phase vor sich geht.

Die Temperaturabhängigkeit der Sorptionsgeschwindigkeit lässt sich oberhalb der kritischen Temperaturen durch eine ARRHENIUSsche Funktion darstellen. Die aus ihr zu berechnenden Aktivierungsenergien des Sorptionsvorganges werden für die drei Gase an der gleichen Kohle als identisch gefunden. Sie ist als Energieberg aufzufassen, der sich an der Grenze des Sorptionsraumes bei Annäherung einer Sorptivmolekel zwischen dieser und den Atomen der Grenzfläche ausbildet. Wegen der Gleichheit der Aktivierungsenergien muss die Sorption an der CH_3-Gruppe vor sich gehen, d. h. die Moleküle müssen in Richtung ihrer Längsachse senkrecht, bzw. um diese als Mittellage schwingend, auf der Grenzfläche aufsitzen.

Einleitung.

Die meisten Sorptionsarbeiten mit aktiver Kohle als Sorbens befassen sich fast ausschliesslich mit der Festlegung des Sorptionsgleichgewichtes oder den Sorptionswärmen, also der Isotherme und den daraus für das Gleichgewicht herzuleitenden Relationen. Nachdem aber die Untersuchungen von H. S. TAYLOR und I. LANGMUIR, im wesentlichen durch die Anwendung der kinetischen Betrachtungsweise auf die Oberflächenvorgänge — im speziellen die heterogene Katalyse — so grosse Erfolge aufzuweisen hatten, ist in dieser Arbeit versucht worden, die Kinetik des reinen Sorptionsvorganges grundsätzlich zu verfolgen und die sich dabei ergebenden bekannten Grössen, wie Temperaturkoeffizient und Aktivierungsenergie, für den Oberflächenvorgang und die sorbierte Phase zu diskutieren.

Dabei wurde ausserdem besonderer Wert auf die Messungen von Sorptionsgeschwindigkeiten sowohl oberhalb wie unterhalb der kritischen Temperaturen der einzelnen Sorptive gelegt, da zu erwarten war, dass hierbei bestimmte Verschiedenheiten auftreten sollten.

Die erste Fassung der LANGMUIRschen Theorie[1]) enthält bereits eine Gleichung für die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung, abgeleitet — wie die gesamte Theorie — für den Grenzfall kleiner Gleichgewichtsdichten, also für das lineare Gebiet der Sorption. Experimentell ist diese Gleichung bisher noch wenig nachgeprüft worden[2]). Die später angeführten Versuche zeigen, dass sie — erwartungsgemäss — die experimentellen Resultate, sogar noch über das lineare Gebiet hinaus, genügend genau darzustellen vermag.

LANGMUIRS Geschwindigkeitsformel ist identisch mit der bekannten Gleichung für die Geschwindigkeit einer monomolekularen Reaktion und lautet in seiner Fassung:

$$t = \frac{N_0}{N \cdot \nu_1 (1 + \sigma_1 \cdot \mu)} \cdot \ln \frac{\Theta_1}{\Theta_1 - \Theta'} . \tag{1}$$

Hierin sind:

t = Zeit in Minuten.

Θ_1 = der mit sorbierten Molekülen besetzte Oberflächenanteil einer Einheit (cm^2) beim Gleichgewicht.

Θ' = der in jedem Zeitmoment bis zur Erreichung des Gleichgewichtes besetzte Oberflächenanteil.

N_0 = Zahl der Oberflächenbezirke pro cm^2 Oberfläche, die ein Molekül festzuhalten vermögen (Sättigungswert pro Oberflächeneinheit bei einmolekularer Bedeckung).

N = LOSCHMIDTsche Zahl.

ν_1 = molekulare Verdampfungsgeschwindigkeit bei vollständig besetzter Oberfläche.

σ_1 = relative mittlere Verweilzeit eines Moleküls an der Oberfläche.

μ = Zahl der pro cm^2 Oberfläche auftreffenden Grammoleküle.

LANGMUIRS Gleichung ist hiernach der für den Oberflächenvorgang abgeleitete Spezialfall der allgemeinen Gleichung, welche die Einstellung jeden Gleichgewichtes beschreibt, dessen beide inverse Reaktionen einer Gleichung der ersten Ordnung folgen. Gemessen wird hierbei die Summe (oder Differenz) der beiden Geschwindigkeitskonstanten:

$$k_1 + k_2 = 1/t \cdot \ln \frac{\xi - x}{\xi} , \tag{2}$$

wenn ξ der Gleichgewichtswert ist, den x erreichen kann[3]).

[1]) LANGMUIR, I., Physic. Rev. **8** (1916) 149. J. Amer. chem. Soc. **38** (1916) 2221; **40** (1918) 1361. Angew. Chem. **46** (1933) 719 (Nobelvortrag). [2]) Z. B. GUSTAVER, B., Kolloid-Beih. **15** (1922) 185. [3]) Siehe KISTIAKOWSKI, WL., Z. physik. Chem. **27** (1898) 252.

BLYTHSWOOD und ALLEN[1]) haben anlässlich ihrer Geschwindigkeitsmessungen bei der Einstellung eines hohen Vakuums nach der DEWARschen Methode eine empirische Gleichung:

$$t = 1/\lambda \cdot 2{\cdot}3 \cdot \log \frac{p_0 - p_\infty}{p - p_\infty} \qquad (3)$$

benutzt[2]), die ebenfalls mit der von LANGMUIR theoretisch abgeleiteten übereinstimmt, nur dass sie an Stelle der sorbierten Mengen die diesen entsprechenden Drucke des freien Gasraumes als unabhängige Variable enthält.

Hierin ist:

t = Zeit in Minuten.
p = der zu jedem t gehörige Druck, identisch mit Θ' in LANGMUIRS Gleichung.
p_0 = Anfangsdruck bei $t = 0$.
p_∞ = Gleichgewichtsdruck bei $t = \infty$, identisch mit Θ_1 nach LANGMUIR.
λ = Geschwindigkeitskoeffizient.

Da das experimentelle Material ausschliesslich aus Druckwerten besteht, die in die BLYTHSWOOD-ALLENsche Gleichung zur Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten λ unmittelbar eingesetzt werden können, ist diese Form im folgenden ständig benutzt worden. Die LANGMUIRsche Formel (1) würde dagegen eine umständliche Umrechnung sämtlicher Druckwerte in die entsprechenden sorbierten Mengen erfordern.

Solange man bei ein und derselben Temperatur bleibt, sind die Koeffizienten $N \cdot \nu_1 (1 + \sigma_1 \cdot \mu)/N_0$ und λ der beiden Gleichungen einander proportional. Erst beim Übergang auf verschiedene Temperaturen ändert sich der LANGMUIRsche Koeffizient gegenüber λ noch nach $\sqrt{T}$, da ersterer sich auf μ, die Zahl der pro cm^2 auftreffenden, λ dagegen sich auf die je cm^3 vorhandenen Gasmoleküle bezieht.

Der Zusammenhang mit der LANGMUIRschen Gleichung ergibt sich demnach bei gleicher Temperatur durch:

$$\lambda = N \cdot \nu_1 (1 + \sigma_1 \cdot \mu) \cdot \sqrt{T}/N_0. \qquad (4)$$

Hiernach erfährt λ ihre Deutung durch die der LANGMUIRschen Theorie zugrunde liegenden Grössen, unter anderen der relativen mittleren Verweilzeit. Mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung aus der LANGMUIRschen Theorie lässt sich (4) vereinfachen zu:

$$\lambda = \alpha \cdot (\mu/\eta) \cdot \sqrt{T}\ ^{3)}, \qquad (5)$$

worin bedeuten:

---

[1]) BLYTHSWOOD, L. und ALLEN, H. S., Philos. Mag. **10** (1905) 497. [2]) BLYTHSWOOD und ALLEN setzen p_0 an Stelle von p_∞, während sie den Anfangsdruck durch eine Konstante ausdrücken. Obige Schreibweise erscheint dagegen übersichtlicher. [3]) Loc. cit., S. 36. Aus LANGMUIRS Isothermengleichung $N \cdot \eta/N_0 = \sigma_1 \cdot \mu/(1 + \sigma_1 \cdot \mu)$ und $\sigma_1 = \alpha/\nu_1$ rechnet sich obige Beziehung (5).

α = die Zahl der beim Auftreffen pro Oberflächeneinheit haftenbleibenden Moleküle.

$\eta = \Theta_1 \cdot N_0/N$ = Zahl der pro Oberflächeneinheit im Gleichgewicht sorbierten Gasmoleküle.

μ/η = die temperaturabhängige Neigung des linearen Anstieges der Isothermen und für dieses Gebiet eine Konstante.

Die Kenntnis von λ einerseits aus Geschwindigkeitsmessungen und μ/η andererseits aus Gleichgewichtsmessungen (Isothermen) gestattet die Berechnung von α, des wichtigen Akkommodationskoeffizienten[1]) der Sorption und dessen Temperaturabhängigkeit.

Messmethodik und Apparatur.

Die Druckmessungen wurden in dem Bereich von 10^{-4} cm bis maximal 1 cm *Hg* vorgenommen, und zwar für die drei Gase Methan, Äthan und Propan an einem Kohlepräparat bei sieben verschiedenen Temperaturen, nämlich bei 261°, 182°, 144°, 106°, 97°, 39° und 0° C. Die kritischen Temperaturen[2]) der Gase sind: −82° für CH_4, 33° für Äthan und 95° bis 97° für Propan. Der Sorptionsverlauf wurde also für das Propan bei drei und für das Äthan bei einer Temperatur unter der kritischen Temperatur gemessen, während beim Methan sämtliche Messungen oberhalb seiner T_{krit} lagen.

Bei der Darstellung und Reinigung der Gase[3]) wurde auf hohe Reinheit besonderes Gewicht gelegt. Nach der üblichen chemischen Reinigung und der Trocknung wurden die Gase einer fraktionierten Destillation unterworfen und ihr Reinheitsgrad durch tensimetrische Messungen kontrolliert. Sämtliche Versuche sind mit den nämlichen, einmal hergestellten Gasproben ausgeführt.

Zu den Versuchen diente eine im Prinzip bereits von vielen Autoren[4]) beschriebene Sorptionsapparatur. Namentlich ist die von Rowe[5]) verwendete hier Vorbild gewesen. Sie ist in Fig. 1 schematisch wiedergegeben.

Die Kohle befindet sich in einem Kolben aus Supremaxglas, welcher durch ein Bad mit einzelnen konstant siedenden Flüssigkeiten bzw. dem Widerstandsofen beim Ausheizen der Kohle umgeben werden kann. Dieser Apparaturteil ist durch Hahn *b* gegen das übrige Apparaturvolumen abzutrennen und wird mit $(V_3 + V_4)$ bezeichnet. Davon ist V_4 dasjenige Teilvolumen des Kolbens, das genau die Temperatur der Badflüssigkeit besitzt, während V_3 den Rest dieses Volumens bis zum Hahn *b* darstellt, innerhalb von welchem das Temperaturgefälle zwischen Kohletemperatur und Aussentemperatur, bei der die übrigen Apparaturteile gehalten werden, herrscht.

Durch die Hähne *b*, *c* und *d* einerseits und die Marke für den Stand des Quecksilbermeniscus im McLeod I andererseits wird das eigentliche Hauptvolumen V_2

---

[1]) Siehe eine spätere Veröffentlichung. [2]) Landolt-Börnsteins Tabellen bzw. Critical Tables entnommen. [3]) Das Äthan und Propan wurde uns von der I. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen, freundlichst zur Verfügung gestellt. [4]) Siehe z. B. Magnus, A. und Cahn, L., Z. anorg. allg. Chem. **155** (1926) 205. Harned, H. H., J. Amer. chem. Soc. **42** (1920) 372. [5]) Rowe, H., Philos. Mag. **1** (1926) 109, 1042.

der Apparatur, von welchem das McLeod I ein Teil ist, eingegrenzt. Das Volumen zwischen den Hähnen *d*, *e* und *f*, sowie dem markierten Quecksilbermeniscus des McLeod II wird mit V_1 bezeichnet und dient zur Dosierung der einzelnen zur Sorption gelangenden Gasmengen, kann aber auch mit in das Sorptionsvolumen $V_2 + V_3 + V_4$ hineingenommen werden. Sämtliche Volumina wurden vor dem Zusammenschmelzen der einzelnen Teile durch Kalibrierung mit Wasser bzw. Quecksilber genau ermittelt. Danach betrugen die Teilvolumina: $V_1 = 463{\cdot}3$ cm³, $V_2 = 709{\cdot}4$ cm³, $V_3 = 36{\cdot}0$ cm³, $V_4 = 58{\cdot}6$ cm³. Von V_4 ist das Volumen von 5·280 g Aktivkohle = 2·84 cm³, welche Menge für die Versuche benutzt wurde, in Abzug zu bringen.

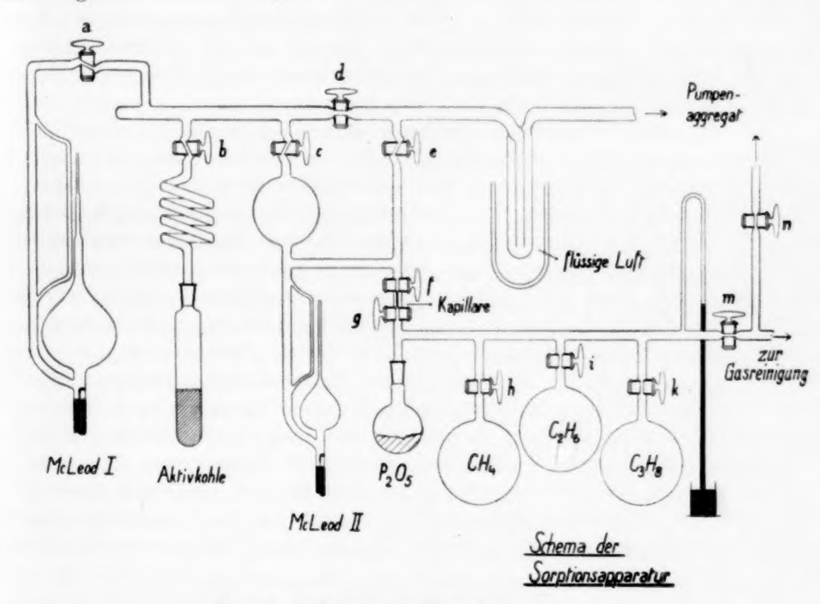


Fig. 1. Schema der Sorptionsapparatur.

Die Messung selbst ging wie folgt vor sich: Nach Einbringen der Kohle und Vorevakuieren der Apparatur, sowie Prüfung auf Dichtigkeit[1]) wurde die Kohle zunächst durch Ausheizen gegen das Pumpenvakuum[2]) von Luftresten befreit. Darauf wurde bei abgekühlter Kohle das zu sorbierende Gas bis zum Druck von einigen Millimetern eingefüllt und mehrere Tage mit der Kohle in Berührung gelassen. Durch diese Massnahme sollte erreicht werden, dass 1. die Glaswände der Apparatur sich adsorptiv absättigten, 2. der von HARNED[3]) gefundene Washing-

[1]) Auf diese musste grosse Sorgfalt verwendet werden, da die Versuchsreihen sich mitunter über mehrere Wochen erstreckten. [2]) Als Pumpenaggregat lag eine dreistufige Diffusionspumpe vor, mit einem Vorvakuum von einigen Zehntel mm *Hg*, das durch eine LEYBOLDsche Ölpumpe erzeugt wurde. [3]) HARNED, loc. cit., S. 38.

out-Effekt der Kohle abgeschlossen war, durch dessen Ablauf während der Messungen die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gefährdet werden konnte. Während der Hauptversuche kam keinerlei Luft oder Fremdgas mit der Kohle in Berührung. Zu Beginn jeder Messerie, die in der Reihenfolge Propan, Methan, Äthan vorgenommen wurden, wurde die Kohle 50 Stunden gegen das Pumpenvakuum[1]) bei einer möglichst konstanten Temperatur von etwa 630° C ausgeheizt. Der Ausheizvorgang wurde so kontrolliert, dass in bestimmten Zeitintervallen durch Schliessen der Hähne *d* und *e* für eine kurze und konstante Zeit der Druckanstieg über der Kohle gemessen wurde. Dieser war selbst nach 50stündigem Erhitzen immer noch merklich, blieb aber nach 20 Stunden bereits konstant. Die Heizung erfolgte durch einen geeigneten Widerstandsofen. Leider konnte infolge Spannungsschwankungen die Ausheiztemperatur nur innerhalb ±30° C konstant gehalten werden. Es zeigte sich, dass beim Übergang auf eine nur um wenige Grade höhere Temperatur immer wieder merkliche Gasmengen aus der Kohle frei wurden.

Am Ende der Ausheizung wurde zunächst Hahn *b* geschlossen, darauf auch die Hähne *c*, *d*, *e* und *f*. Das Zuleitungsrohr für das Gas bis zu Hahn *g* ist bereits vorher mit dem betreffenden Gas aus dem Vorratskolben bis zu den darin herrschenden Drucken angefüllt worden. Die Kohle wird abkühlen gelassen und der Widerstandsofen durch das Flüssigkeitsbad mit der höchsten Siedetemperatur ersetzt. Sodann wird bei geschlossenem Hahn *f* die genau kalibrierte Dosierungskapillare durch Öffnen von Hahn *g* mit dem Gas unter dem Druck des Vorratskolbens angefüllt. Durch Öffnen des Hahnes *f* wird diese kleine Gasmenge in V_1 expandieren gelassen und ihr Druck mit dem McLeod II bestimmt. Dieser besitzt eine untere Messgrenze von 10^{-3} cm *Hg*. Durch Öffnen von Hahn *c* nach Schliessen von Hahn *f* kann die so einmal eingestellte Gasmenge durch weitere Expansion nach V_2 weiterhin verdünnt werden. Grössere Gasmengen sind leicht durch öfteres beliebiges Wiederholen der gesamten Manipulation genauestens zu bemessen. Die Druckmessung während der Versuche erfolgte mit dem McLeod I. Dessen Messfehler lagen unter 1%. Die grösste Fehlerquelle ergab sich aus den Temperaturschwankungen innerhalb der Apparatur, derart, dass die obere Fehlergrenze bei maximal 3% lag[2]).

Die Druckmessung in V_2 allein, nach Schliessen von Hahn *c* und bei noch geschlossenem Hahn *b*, ergab den „unkorrigierten" Anfangsdruck für die erste Gaszugabe zur Kohle bei der höchsten Messtemperatur und der Zeit $t = 0$ dieser Messung. Hahn *b* wurde nun rasch geöffnet und zugleich eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Die erste Druckmessung bei der nun stattfindenden Sorption erfolgte 1 Minute nach Öffnen von *b*. Es wurde darauf geachtet, dass im Zeitpunkt der einzelnen Messungen das Quecksilber im McLeod I das Gasvolumen in der Messkugel gerade vom übrigen Sorptionsvolumen abschloss. Eine Druckmessung einschliesslich Anheben und Senken des Quecksilbers zum Füllen und Entleeren der Messkugel konnte durch Übung in maximal 2 Minuten ausgeführt werden. Die Messungen folgten einander mindestens im Abstand von 3 Minuten. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung erwies sich in dem Druck- und Temperaturbereich

---

[1]) Dieses betrug $< 10^{-5}$ cm *Hg*. [2]) Die einzelnen Apparaturteile waren durch Isolierung weitgehend gegen Temperaturschwankungen von aussen geschützt.

der Messungen im allgemeinen als hinreichend langsam, um den Vorgang genau verfolgen zu können. Am ungünstigsten lagen die Verhältnisse beim Methan infolge seiner recht schnellen Gleichgewichtseinstellung.

Die einmal vorgelegte Gasmenge genügte in allen Fällen, um das gesamte Temperaturgebiet durchmessen zu können. War das Gleichgewicht erreicht, so wurde die Badflüssigkeit nach Schliessen von Hahn *b* durch die nächst niedriger siedende ersetzt. Die noch in V_2 befindliche, bei der höheren Temperatur unsorbiert gebliebene Gasmenge wurde wieder als Ausgangsmenge für die Sorption bei der nächst niedrigen Temperatur benutzt. Der Gleichgewichtsdruck einer höheren Temperatur ist also zugleich der „unkorrigierte“ Anfangsdruck[1]) für die Sorption bei der nächst niederen Temperatur.

Zur Kontrolle, dass es sich bei den gemessenen Vorgängen auch tatsächlich um reine physikalische Sorption handelt, wurden die Temperaturstufen jeweils wieder rückwärts durchschritten, wobei sich stets die zuvor gemessenen Gleichgewichtsdrucke innerhalb der genannten Fehlergrenze wieder einstellten. War man so wieder bei der höchsten Messtemperatur angelangt, so wurde nach Schliessen von Hahn *b* V_2 wieder ausgepumpt und eine neue Gasmenge bei etwas höherem Druck eingelassen, worauf der Turnus von Neuem begann usw.

In der so ausgeführten Geschwindigkeitsmessung ist ein besonderer Umstand zu beachten, nämlich der, dass während der Druckmessung selbst über 50% der Zeit, jedenfalls zu Anfang des Geschwindigkeitsvorganges, der grösste Teil der zu sorbierenden Gasmenge durch die Kompression im McLeod I vom Sorptionsvorgang ausgeschlossen bleibt. Durch die Wegnahme eines grösseren Volumenanteiles[2]) aus dem Sorptionsprozess wird das System so abgeändert, dass die Sorption wechselweise aus einem grösseren wie aus einem kleineren Volumen vor sich geht. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist jedoch völlig unabhängig vom Volumen, aus dem sorbiert wird, was auch leicht dadurch gezeigt werden kann, wenn man die gleiche Sorption einmal aus V_2 allein, ein andermal aus V_1+V_2 vor sich gehen lässt, in welch letzterem Falle das abgesperrte Volumen einen wesentlich kleineren Anteil des Gesamtvolumens darstellt. Es wurden eine Reihe solcher Vergleichsmessungen angestellt, die einen Unterschied in der Kurvenform und im Geschwindigkeitskoeffizienten nicht ergaben.

Aber noch ein weiterer Einwand steht in diesem Zusammenhange zur Diskussion: Bekanntlich misst das McLeod absolute Werte des Druckes deshalb, weil der Überdruck in einem zusammengepressten Volumen gegen ein anderes Volumen bestimmt wird, von einem für beide gleichen Anfangsdruck ausgehend. Ändert sich nun während der Messung dieser Anfangsdruck, so ist der gleiche Ausgangszustand nicht mehr gewahrt. Der zu messende Druck muss bei sinkendem Anfangsdruck zu hoch ausfallen. Es war jedoch möglich durch Messungen bei konstantem und sinkendem Anfangsdruck nachzuweisen, dass ein merklicher Fehler nicht auf-

---

[1]) Der Anfangsdruck bedarf noch einer rechnerisch leicht auszuführenden Korrektur, die sich aus der Berücksichtigung der Expansion des Gases in den freien Raum $V_3+V_4-V_{\text{Kohle}}$ ergibt, welche jeder Sorption vorausgeht. Hierbei ist angenommen, dass diese gegenüber der Sorption sehr rasch erfolgt, so dass eine Zeitkorrektur für den Nullpunkt entfällt. [2]) Das McLeod-Volumen I (500 cm³) beträgt rund 70% von V_2 und rund 40% von V_2+V_1.

tritt. Wahrscheinlich sind die Abweichungen bei den angewandten niederen Drucken von untergeordneter Bedeutung. Auch eine sehr rasche Druckänderung zwischen 10^{-1} und 10^{-4} cm blieb ohne merklichen Einfluss.

Die Kohle.

Die als Sorbens verwendete Kohle war eine nach dem Verfahren von Berl und Herbert dargestellte kaliaktivierte Säureteerkohle, die auch bereits zu röntgenographischen Untersuchungen[1]) benutzt worden war. Sie war von pulvriger Beschaffenheit mit einem Schüttgewicht von 0'090 g/cm³. Der Aschegehalt des Rohproduktes betrug etwa 7%. Die Entaschung geschah in der Weise, dass das Präparat zehnmal abwechselnd mit Fluss- und Salzsäure abgeraucht und danach solange mit Leitfähigkeitswasser extrahiert wurde, bis 1 Liter Wasser beim Verdampfen keinen wägbaren Rückstand mehr hinterliess. Eine Aschebestimmung ergab danach einen Aschegehalt von unter 0'01%. Nach der Berl-Herbertschen Methylenblaumethode[2]) wurde eine Oberfläche von 960 m² pro 1 g Kohle gefunden. Da zur Berechnung der sorbierten Volumina die Kenntnis des Eigenvolumens der Kohle notwendig ist, wurden eine Anzahl Dichtebestimmungen der Kohle mit Benzol als benetzender Flüssigkeit durchgeführt, woraus sich im Mittel eine Dichte von 1'857 bei 18° C ergab.

Versuchsergebnisse.

Das sehr umfangreiche Versuchsmaterial ist in der Hauptsache in den einzelnen Figuren graphisch wiedergegeben. Für jede Versuchsreihe sind ein oder zwei charakteristische Beispiele in Tabellen angeführt.

a) Methan an Säureteerkohle.

5'280 g Kohle. Ausheizzeit 50 Stunden. Ausheiztemperatur 626° ± 30° C.

Tabelle 1 enthält als Beispiel ein für Methan charakteristisches Resultat. Die erste Spalte enthält die Zeit in Minuten, die zweite die gemessenen Drucke in 10^{-5} cm *Hg* und die dritte die aus den Druck-Temperatur-Volumenwerten berechneten an

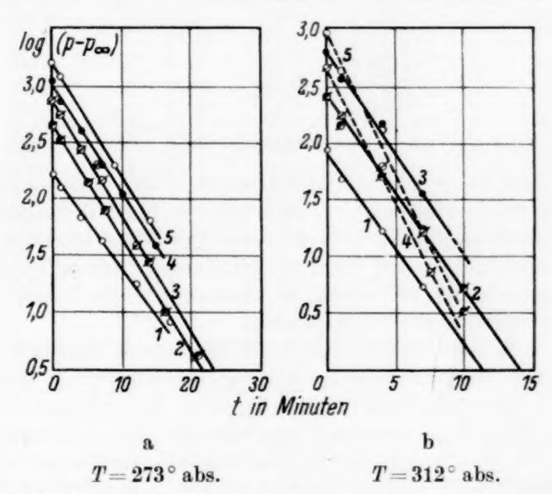
Tabelle 1. Sorption von Methan bei $T = 273°$ abs.
Versuch Nr. 3. $p_\infty = 2708'0 \cdot 10^{-5}$ cm *Hg*.

t Min.	p 10^{-5} cm	A 10^{-3} cm³	$p-p_\infty$ 10^{-5} cm	$\log(p-p_\infty)$ -5	λ $t^{-1}\cdot 10^{-2}$	τ Sek.
0	3448'0	71'72	740'0	2'869		
1	3247'9	98'57	539'9	2'732	31'5	
4	2984'8	124'5	276'8	2'442	22'2	
7	2853'2	137'6	145'2	2'162	21'9	
12	2746'5	148'1	38'5	1'585	24'0	165
16	2717'9	151'0	9'9	0'995	26'7	
21	2708'0	152'0	0	$-\infty$		
36	2708'0	151'6	0	$-\infty$		

¹) Berl, E., Andress, K., Reinhardt, L. und Herbert, W., Z. physik. Chem. (A) **158** (1932) 279. Berl, E. und Reinhardt, L., Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 81. ²) Berl, E. und Herbert, W., Z. angew. Ch. **43** (1930) 904.

den Kohleeinsatz sorbierten Gasmengen. In der vierten Spalte sind die Differenzwerte der einzelnen Drucke über dem Gleichgewichtsdruck angegeben, die fünfte enthält die BRIGGschen Logarithmen dieser Werte. In der sechsten Spalte sind die nach der BLYTHSWOOD-ALLENschen Gleichung berechneten λ-Werte wiedergegeben, welche ihrer Dimension nach eine reziproke Zeit darstellen. Die letzte Spalte führt die Halbwertszeit in Sekunden an.

Als Bezugswert zur Berechnung von λ für jeden einzelnen Messpunkt wurde der Druckwert nach 1 Minute genommen, da er den ersten Wert ohne eine Korrektur darstellt. Mit Ausnahme des ersten λ-Wertes ist eine Konstanz vorhanden, wie man sie etwa erwarten durfte. Der zu hohe erste Wert für λ, der durchgängig auftrat, dürfte darauf zurückzuführen sein, dass auch nach der ersten Minute die Expansion noch nicht abgeschlossen ist und Expansion und Sorption sich eine



a $T = 273°$ abs. b $T = 312°$ abs.

Fig. 2. Geschwindigkeit der Sorption von CH_4 an Säureteerkohle.

gewisse merkliche Zeit überlagern. Diese Erscheinung muss sich um so stärker bemerkbar machen, je rascher die Sorption ist. Tatsächlich tritt diese Unstetigkeit bei den Äthan- und Propansorptionen, welche bei diesen Temperaturen viel langsamer erfolgen, mehr zurück.

Wie es die LANGMUIRsche Gleichung voraussetzt, ist λ, solange die Sorption im linearen Bereich liegt, vom Anfangsdruck unabhängig. Im $\log (p - p_\infty)/t$-Diagramm ergeben sich daher bei der gleichen Temperatur parallele Gerade. Fig. 2a zeigt z. B. die Schar der bei $T = 273°$ abs. aufgenommenen Geschwindigkeitskurven. In Fig. 2b bei $T = 312°$ abs. haben die die Versuche 1, 2 und 3 darstellenden Geraden untereinander zwar gleiche Neigung, die Geraden 4 und 5 sind jedoch steiler (grösseres λ) und dabei anscheinend unter sich parallel. Dies liegt daran, dass im Druckbereich der beiden letzten Versuche das lineare Gebiet bereits überschritten ist, was auch aus den Isothermen[1]) hervorgeht. Ausserhalb des Bereiches des linearen

[1]) Siehe eine spätere Veröffentlichung.

Anstieges ist μ/η nicht mehr konstant. μ ändert sich relativ stärker als η, und so muss auch λ in dem Masse grösser werden als das Verhältnis μ/η sich nach grösseren Werten verschiebt.

Die auf obige Weise aus den einzelnen Versuchen mit steigendem Anfangsdruck bei der gleichen Temperatur, z. B. für $T = 379°$ abs. als Mittelwert aus jeder Einzelmessung erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. Geschwindigkeitskoeffizienten der Sorption von Methan an Säureteerkohle bei $T = 379°$ abs.

Versuch Nr.	p_∞ 10^{-5} cm *Hg*	λ_{Mittel} $t^{-1} \cdot 10^{-2}$	τ Sek.
1	784·2	94·5	44
2	2364·2	129·0	32
3	4142·0	90·0	46
4	5627·3	101·6	41
5	8301·8	84·2	49
	Gesamtmittel:	99·8	42

Da bei dieser Temperatur die Methansorption noch ausserordentlich schnell vor sich geht — das Gleichgewicht war innerhalb von 20 bis 25 Minuten erreicht —, kann die Übereinstimmung der λ-Werte dieser Tabelle als hinreichend angesehen werden. Die Gesamtmittelwerte von λ bei den einzelnen Temperaturen sind in der Tabelle 6 zusammengestellt und werden im Abschnitt über die Temperaturabhängigkeit der Sorptionsgeschwindigkeit besprochen.

Es ergibt sich beim Methan, dass die Langmuirsche Funktion (1) bei sämtlichen gemessenen Temperaturen den Geschwindigkeitsvorgang genügend genau wiedergibt. Die experimentellen Punkte liegen in der halblogarithmischen Auftragung, wie gefordert, auf unter sich parallelen Geraden. Oberhalb des linearen Bereiches wird die Sorptionsgeschwindigkeit druckabhängig in der von Langmuir geforderten Weise.

b) Äthan an Säureteerkohle.

5·280 g Kohle. Ausheizzeit 52 Stunden. Ausheiztemperatur 627° ± 30° C.

Im Falle des Äthans wurden bei den einzelnen Temperaturen nur ein bis zwei Geschwindigkeitsversuche durchgeführt, nachdem zahlreiche Vorversuche bei zwei verschiedenen Temperaturen gezeigt hatten, dass auch hier eine Druckunabhängigkeit im linearen Bereich steht. Da weiterhin die Sorption des Äthans in dem gemessenen Temperaturbereich merklich langsamer verläuft, konnte die Gültigkeit der Langmuirschen Funktion gut nachgewiesen werden. Als Beispiel diene die in Tabelle 3 wiedergegebene Sorption bei $T = 312°$ abs., also knapp oberhalb der kritischen Temperatur des Äthans von 306° abs., sowie die Fig. 3 mit drei Versuchen bei verschiedenen Temperaturen.

Mit Ausnahme wiederum des ersten Wertes ist die Konstanz von λ in der Tabelle 3 durchaus befriedigend. Es ist verständlich, dass die Fehler gegen Ende der Gleichgewichtseinstellung grösser werden, einmal wegen der sehr klein werdenden Differenzen zwischen p und p_∞, dann aber auch wegen der hier mehr ins Gewicht fallenden nur relativen Genauigkeit von p_∞ selbst.

Der in Tabelle 3 angeführte Versuch ist in Fig. 3c dargestellt. Da die Kurvendarstellungen bei a und b die gleichen Zeitmassteilungen haben, bemerkt man das Langsamerwerden der Gleichgewichtseinstellung mit sinkender Temperatur an der geringeren Neigung in b. Über diese Temperaturabhängigkeit von λ wird noch zu sprechen sein.

Tabelle 3. Sorption von Äthan bei $T = 312°$ abs.
Versuch Nr. 1. $p_\infty = 309{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$ cm Hg.

t Min.	p 10^{-5} cm	A 10^{-3} cm³	$p - p_\infty$ 10^{-5} cm	$\log(p - p_\infty)$ -5	λ $t^{-1} \cdot 10^{-2}$	τ Sek.
0	1226·4	—	917·0	2·962		
1	1117·7	155·2	808·3	2·907	12·66	
4	961·1	170·4	651·7	2·814	7·14	
7	853·3	181·0	543·9	2·735	6·58	
10	763·9	189·6	454·5	2·657	6·40	
13	687·5	197·1	378·1	2·577	6·33	
18	589·2	206·7	279·8	2·447	6·22	645
25	492·5	216·0	183·1	2·262	6·19	
35	406·9	224·4	97·5	1·989	6·22	
55	337·5	231·1	28·1	1·448	6·22	
70	318·7	233·0	9·3	0·968	6·47	
85	311·8	233·6	2·4	0·380	6·91	
100	309·4	233·8	0	$-\infty$		
120	309·5	233·8	0	$-\infty$		

a $T = 417°$ abs. b $T = 379°$ abs. c $T = 312°$ abs.

Fig. 3. Geschwindigkeit der Sorption von C_2H_6 an Säureteerkohle.

Wird die Sorptionsgeschwindigkeit unterhalb der kritischen Temperatur verfolgt, so tritt eine neue Erscheinung auf, die in Fig. 4 sichtbar ist. War oberhalb der kritischen Temperatur ein einheitlicher Vorgang geschwindigkeitsbestimmend, so zeigt sich dieser unterhalb T_{krit} aufgespalten in zunächst zwei, anscheinend nacheinander ablaufenden Teilvorgängen, von denen jeder eine merklich verschiedene

Geschwindigkeit aufweist. Dies wird angezeigt durch einen deutlich ausgeprägten Knick in der Geraden. Jeder der beiden Teilvorgänge erfüllt seinerseits die Langmuirsche Funktion, denn die anfänglichen sowohl wie die letzten Punkte lassen sich streng geradlinig verbinden, die einzelnen Teilstücke haben aber sehr verschiedene Neigung, d. h. jeder Vorgang hat ein bestimmtes eigenes λ.

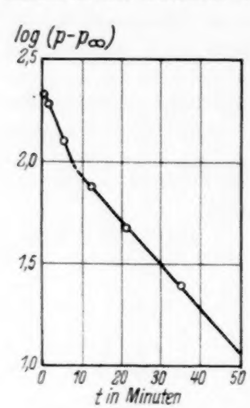


Fig. 4. Geschwindigkeit der Sorption von C_2H_6 an Säureteerkohle. $T = 273°$ abs.

Ausserdem bemerkt man, dass das zunächst nur qualitativ festgestellte Langsamerwerden der Gleichgewichtseinstellung mit sinkender Temperatur sowohl für den ersten wie für den zweiten Teilvorgang hier unterbrochen ist, indem beide Vorgänge gemeinsam zu einer wieder rascher gewordenen Gleichgewichtseinstellung führen.

Diese hier erstmalig unterhalb T_{krit} auftretende und somit wohl durch den veränderten Zustand des Sorptivs verursachte Erscheinung der Auflösung eines homogenen Vorganges oberhalb der kritischen Temperatur in einen komplizierteren ist nun bei der Sorption des Propans, dessen Messungen hier vollständig folgen sollen, ebenfalls zu beobachten.

c) Propan an Säureteerkohle.

5·280 g Kohle. Ausheizzeit 50 Stunden. Ausheiztemperatur 632° ± 30° C.

An Stelle von Tabellen sei hier eine Folge graphischer Darstellungen gegeben. Lediglich in Tabelle 4 sei nochmals die hier sehr gute Konstanz der λ-Werte bei einer Temperatur oberhalb der kritischen des Propans wiedergegeben.

Tabelle 4. Sorption von Propan bei $T = 417°$ abs. Versuch Nr. 3. $p_\infty = 1180·9 \cdot 10^{-5}$ cm Hg.

t Min.	p 10^{-5} cm	A 10^{-3} cm³	$p-p_\infty$ 10^{-5} cm	lg $(p-p_\infty)$ -5	λ $t^{-1} \cdot 10^{-2}$	τ Sek.
0	2118·7	133·5	937·8	2·972		
1	2027·0	152·9	846·1	2·927	10·3	
3	1957·0	159·6	776·1	2·890	7·83	
6	1824·8	172·3	643·9	2·809	5·52	
12	1630·6	191·9	459·7	2·662	5·52	
17	1508·5	202·7	327·6	2·515	5·98	
22	1423·4	210·9	242·5	2·385	5·98	
27	1355·6	215·3	174·7	2·242	5·98	670
37	1262·0	219·4	81·1	1·909	6·44	
47	1225·3	226·4	44·4	1·647	6·44	
57	1205·5	230·0	24·6	1·391	6·21	
68	1188·7	231·8	7·8	0·892	6·90	
82	1181·5	233·4	0·6	−0·222	5·52	
102	1180·9	234·1	0	−∞		

Für die Versuche 4 und 5 in der Fig. 5, der Sorption des Propans bei 534° abs., gilt das bereits für das Methan Gesagte. Auch der Druckbereich dieser Versuche

liegt bereits ausserhalb des linearen Anstieges der Isothermen, und demgemäss müssen die Neigungen (λ) ständig steiler werden.

An der ausgezeichneten Parallelität der $\log(p-p_\infty)/t$-Geraden in den Versuchen bei 417° und 379° abs., die knapp oberhalb der kritischen Temperatur des Propans von 368° abs. liegen, ist zu ersehen, dass auch die λ-Werte der einzelnen Versuche mit steigenden Anfangsdrucken gut untereinander übereinstimmen.

Die Versuche geben Anhaltspunkte dafür, dass sich der lineare Anstieg im Gebiet oberhalb der kritischen Temperatur mit sinkender Temperatur über einen

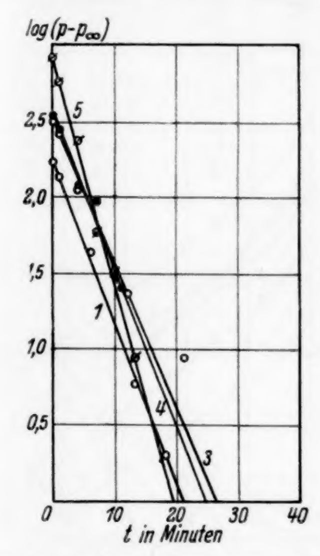


Fig. 5. Geschwindigkeit der Sorption von C_3H_8 an Säureteerkohle. $T = 534°$ abs.

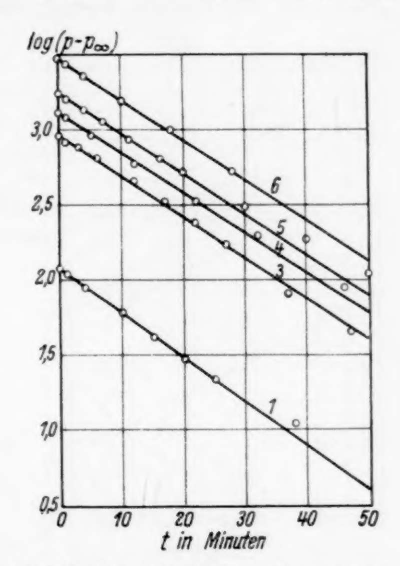


Fig. 6. Geschwindigkeit der Sorption von C_3H_8 an Säureteerkohle. $T = 417°$ abs.

grösseren Druckbereich erstreckt. Während z. B. bei $T = 537°$ abs. und $p_\infty = 4943{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$ cm Hg noch gute Parallelität der Geraden vorhanden ist, bei $p_\infty = 7014{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ cm Hg dagegen nicht mehr, die Grenze des linearen Bereiches also zwischen diesen beiden Werten liegt, wurde bei $T = 455°$ abs. noch bei $p_\infty = 7985{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$ cm Hg eine gute Parallelität gefunden. Unterhalb T_{krit} scheint dann die Druckgrenze des linearen Gebietes der Sorption wieder nach kleineren Drucken verschoben. Diese interessanten Verhältnisse müssen jedoch noch quantitativ verfolgt werden. Es steht fest, dass das Verschwinden der Parallelität ein schärferes Kennzeichen der Grenze des linearen Gebietes darstellt, als die Richtungsänderung der Isotherme, die besonders bei höheren und sehr niedrigen Temperaturen recht unsicher wird.

Geht man nun zu dem Gebiet bei und unterhalb der kritischen Temperatur des Propans über, so ergibt sich wie beim Äthan auch hier das gleiche Bild. Wie die Fig. 8, 9 und 10 bei $T = 370°$, 312° und 273° abs. zeigen, ist der vorher einheitliche Sorptionsvorgang in mehrere Teilprozesse aufgelöst, die nacheinander mit

deutlich gegeneinander abgesetzter Geschwindigkeit ablaufen. Die einzelnen Teilvorgänge, besonders die ersten, sind bei steigenden Anfangsdrucken untereinander gut parallel, also von gleichem λ. Die Gleichgewichtseinstellung ist trotz niedrigerer Temperatur wieder rascher geworden. Maximal sind etwa drei Knicke zu bemerken. Dabei fällt auf, dass für eine konstante Temperatur mit steigenden Anfangs- bzw. Gleichgewichtsdrucken (in Fig. 8 z. B. in dem Druckbereich von $72 \cdot 10^{-5}$ cm bis $1860 \cdot 10^{-5}$ cm Hg, also über zwei Grössenordnungen hinweg) der erste und rascheste Geschwindigkeitsverlauf stets etwa nach der gleichen Zeit durch den zweiten abgelöst wird. Mit anderen Worten: Die ersten Knicke erfolgen unabhängig vom

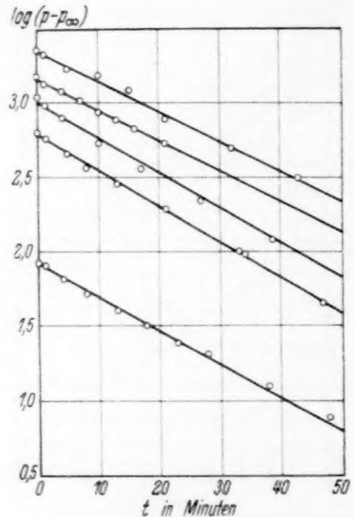


Fig. 7. Geschwindigkeit der Sorption von C_3H_8 an Säureteerkohle. $T = 379°$ abs.

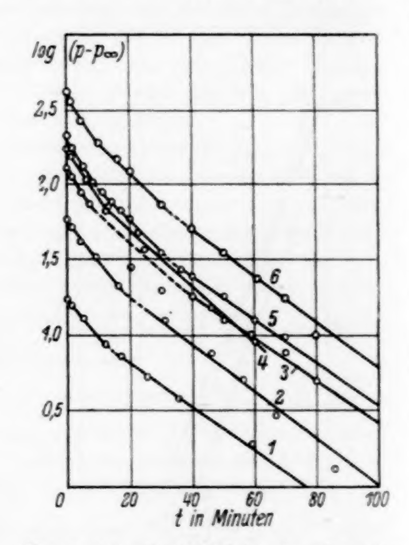


Fig. 8. Geschwindigkeit der Sorption von C_3H_8 an Säureteerkohle. $T = 370°$ abs.

Anfangsdruck angenähert zur gleichen Zeit. Diese Zeiten scheinen mit sinkender Temperatur kürzer zu werden. Dass es sich hierbei um wirkliche Knicke und nicht um eine glatte Kurve handelt, zeigt die Tatsache, dass stets mehr als zwei Punkte geradlinig miteinander verbunden werden können. Ferner bemerkt man, dass die Zahl der Knicke nach höheren Drucken hin zunimmt.

Bei den Versuchen bei $T = 273°$ abs. fällt auf, dass Versuch 1 und wahrscheinlich auch noch Versuch 2, die bei sehr niedrigen Drucken ($p_\infty = 17{\cdot}7$ bzw. $65{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$ cm Hg) liegen, glatt verlaufen. Demnach scheint auch ein Grenzdruck zu bestehen, unterhalb von welchem der primäre und rascheste Vorgang allein vorherrscht.

Als Zahlenbeispiel für den Verlauf unterhalb T_{krit} ist in Tabelle 5 der Versuch 5 bei $T = 273°$ abs. wiedergegeben. Als Anfangspunkt für den zweiten Teilvorgang ist dabei der erste Messpunkt gewählt, der auf den Knick in der Geraden folgt.

Tabelle 5. Sorption von Propan bei $T = 273°$ abs.
Versuch Nr. 5. $p_\infty = 207{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$ cm Hg.

t Min.	p 10^{-5} cm	A 10^{-3} cm³	$p-p_\infty$ 10^{-5} cm	$\log(p-p_\infty)$ -5	λ_1 $t^{-1}\cdot 10^{-2}$	λ_2	τ Sek.
0	351·1	—	143·2	2·156			
1	335·4	1213·7	127·5	2·105			
4	297·2	1217·5	89·2	1·950	11·74		
7	275·7	1219·7	67·8	1·831	11·86		
10	261·0	1221·1	53·1	1·725	10·68		
15	243·0	1222·9	35·1	1·545	9·92	—	366*
20	233·4	1223·9	25·5	1·406	—	6·40	
30	222·5	1224·9	14·6	1·164	—	5·85	
40	216·0	1225·6	8·1	0·908	—	5·85	
50	212·6	1225·5	4·7	0·672	—	5·86	
86	208·3	1226·4	0·36	−0·444	—	5·74	
100	207·9	1226·4	0	−∞	—	6·45	

* Graphisch ermittelt, als Halbwertszeit für den Gesamtablauf der Gleichgewichtseinstellung.

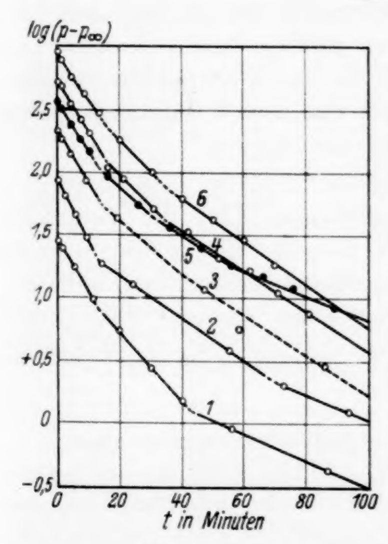


Fig. 9. Geschwindigkeit der Sorption von C_3H_8 an Säureteerkohle. $T = 312°$ abs.

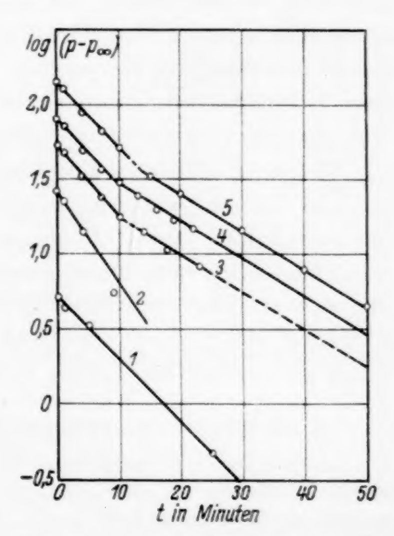


Fig. 10. Geschwindigkeit der Sorption von C_3H_8 an Säureteerkohle. $T = 273°$ abs.

Beim Überblick über die bisher erhaltenen Resultate finden wir, dass die LANGMUIRsche Theorie die Sorptionsgeschwindigkeit des Methans, Äthans und Propans oberhalb deren kritischen Temperaturen insgesamt gut wiederzugeben vermag. Was die Änderung der Sorptionsgeschwindigkeit mit der Temperatur betrifft, so stellen wir

zunächst qualitativ fest, dass die Gleichgewichtseinstellung bei hohen Temperaturen rasch erfolgt, mit sinkender Temperatur wird sie ständig langsamer. Ihre Darstellung nach der LANGMUIRschen Theorie wird um so besser, je niedriger die Temperatur ist.

In den kritischen Temperaturen stellten wir Umkehrpunkte in bezug auf die Geschwindigkeit fest. In diesen Temperaturen erreicht die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ihre maximalste Langsamkeit. Unterhalb davon wird sie wieder grösser.

Gleichzeitig tritt hier eine Abweichung von der Art der Gleichgewichtseinstellung oberhalb T_{krit} auf. Sie wird jetzt durch mehrere nacheinander ablaufende Vorgänge herbeigeführt, die deutlich gegeneinander abgesetzt sind. Der oberhalb der kritischen Temperatur homogene Vorgang unterteilt sich in mehrere, zumindest in zwei, die recht unmittelbar ineinander übergehen. Jeder Teilvorgang für sich folgt wieder streng der LANGMUIRschen Beziehung, auch sind die einzelnen Teilgeschwindigkeiten vom Anfangs- bzw. Gleichgewichtsdruck unabhängig. Es scheint, als ob die Knickpunkte zwischen zwei Teilvorgängen ebenso unabhängig vom Druck stets nach für ein und dieselbe Temperatur gleichen Zeiten auftreten.

Es ergibt sich also als grundlegende Tatsache, dass, anders als bei der Gleichgewichtsmessung (Isothermen), bei der Sorptionsgeschwindigkeit eine Inhomogenität auftritt, welche die Sorption eines Gases von der eines Dampfes charakteristisch unterscheidet. Obgleich oftmals vermutet[1]) und oft gesucht, hat man diese Unterscheidung auf Grund der Isothermenmessung allein experimentell bisher nicht eindeutig finden können.

d) Die Temperaturabhängigkeit der Sorptionsgeschwindigkeit.

Als kinetischer Vorgang muss die Änderung der Sorptionsgeschwindigkeit mit der Temperatur wie jeder andere durch eine ARRHENIUSsche Funktion darstellbar sein, die in unserem Falle lautet:

$$\lambda = b \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-q/R \cdot T} \tag{6}$$

mit den bekannten Konstanten b und der Aktivierungsenergie q für den Sorptionsvorgang.

Der Verlauf dieser Temperaturfunktion für die drei Gase geht aus der Tabelle 6, in welcher die λ-Mittelwerte aus sämtlichen Versuchen wiedergegeben sind, hervor. Fig. 11 enthält die graphische Darstellung der drei Beziehungen.

---

[1]) DUNKEL, M. und MARK, H., Wien. Mh. Chem. **54** (1929) 764 sowie die dort zitierten Arbeiten; SEMENOFF, N., Z. physik. Chem. (B) **7** (1930) 471.

Tabelle 6. Temperaturabhängigkeit der Sorptionsgeschwindigkeiten.

$T°$ abs.	$10^3/T$	t Sek.	λ_1 $t^{-1}\cdot 10^{-2}$	λ_2 $t^{-1}\cdot 10^{-2}$	$\ln\lambda_1$	$\ln\lambda_2$
			a) Methan an Säureteerkohle.			
534	1·872	21	200·3	—	0·692	
455	2·198	15	281·8	—	1·035	
417	2·398	27	152·2	—	0·418	
379	2·638	42	99·8	—	−0·023	
370	2·702	29	142·1	—	0·349	
312	3·205	96	43·7	—	−1·149	
273	3·663	208	20·1	—	−1·604	
			b) Äthan an Säureteerkohle.			
534	1·872	75	55·47	—	−0·589	
455	2·198	156	26·67	—	−1·320	
417	2·398	175	21·02	—	−1·557	
379	2·638	279	15·22	—	−1·879	
370	2·702	—	—	—	—	
312	3·205	645	6·47	—	−2·734	
273	3·663	470*	9·44	4·93	−2·357	−3·006
			c) Propan an Säureteerkohle.			
534	1·872	166	25·10	—	−1·380	
455	2·198	463	8·98	—	−2·406	
417	2·398	697	5·98	—	−2·813	
379	2·398	825	5·06	—	−2·981	
370	2·702	634*	8·88	3·63	−2·417	−3·312
312	3·205	431*	10·21	4·15	−2·279	−3·178
273	3·663	343*	11·71	6·28	−2·141	−2·764

* Graphisch ermittelt.

Daraus ergibt sich zunächst, dass die ARRHENIUSsche Gleichung im Temperaturbereich oberhalb T_{krit} gültig ist, da sie hier den Temperaturgang der Sorptionsgeschwindigkeit genügend genau wiedergibt. Der plötzlich wieder raschere Verlauf der Gleichgewichtseinstellung bei und unterhalb der kritischen Temperatur kommt

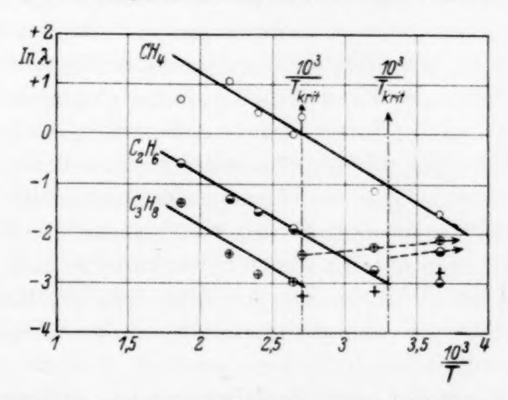


Fig. 11. Temperaturabhängigkeit der Sorptionsgeschwindigkeiten von CH_4, C_2H_6 und C_3H_8 an Säureteerkohle im linearen Gebiet der Sorption.

in einer Richtungsänderung der $\ln \lambda/10^3/T$-Geraden in der Achse der reziproken kritischen Temperatur zum Ausdruck. In welcher Weise die Koeffizienten der einzelnen Teilgeschwindigkeiten in diesem Gebiet sich mit der Temperatur ändern, kann aus Mangel an einem grösseren experimentellen Material nicht näher beurteilt werden. Aus den Propanwerten scheint hervorzugehen, dass sowohl λ_1 als auch λ_2 mit sinkender Temperatur schwach ansteigen. Trägt man sie ebenfalls logarithmisch gegen die reziproke Temperatur auf, so liegen die drei Punkte gut auf einer mit sinkender Temperatur schwach ansteigenden Geraden. Dies wäre — die Gültigkeit einer e-Funktion vorausgesetzt —, gleichbedeutend mit einer negativen Aktivierungsenergie, was zunächst unverständlich ist. In Fig. 11 ist diese ansteigende Tendenz durch gestrichelte Pfeile angedeutet.

Diskussion.

Die ausschliesslich durch die Unterschreitung der kritischen Temperatur des Sorptivs hervorgerufene Abweichung der Sorptionsgeschwindigkeit von dem oberhalb T_{krit} gefundenen Verlauf muss wohl auf eine Zustandsänderung der sorbierten Phase zurückgeführt werden, für welche die kritische Temperatur der Ausdruck ist. Es macht sich also hier eine Kondensation des oberhalb T_{krit} gasförmigen Sorptivs zur Flüssigkeit innerhalb des Sorptionsraumes bemerkbar. Diese Kondensation tritt als beschleunigender Vorgang bei der Gleichgewichtseinstellung zur eigentlichen Sorptionsgeschwindigkeit hinzu und bewirkt die unregelmässige, insgesamt wieder raschere Gleichgewichtseinstellung unterhalb T_{krit}.

Ausser dieser Umkehr der Sorptionsgeschwindigkeit beim Unterschreiten der kritischen Temperatur muss auch die Unterteilung der vorher einheitlichen, in einem Schritt erfolgenden Gleichgewichtseinstellung in zwei oder mehrere, nacheinander mit verringerter Geschwindigkeit verlaufende Teilvorgänge mit dem Auftreten einer flüssigen Phase an der Oberfläche zusammenhängen. Offenbar wird die Geschwindigkeit der Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes nun auch durch das im Sorptionsraum zwischen Flüssigkeit und Dampf zusätzlich auftretende Gleichgewicht mitbestimmt werden müssen. Weiterhin wird sich auch die Art wie überhaupt der Mechanimus der Flüssigkeitsbildung — z. B. die verschiedenen denkbaren Fälle, ob diese örtlich begrenzt an wenigen bestimmten Stellen der Oberfläche, an aktiven Zentren, bzw. in den feinsten Kohlekapillaren oder aber wahllos auf der gesamten Oberfläche erfolgt — bei der Gleichgewichtseinstellung bemerkbar machen. Nimmt man den ersterwähnten Fall als den wahrscheinlicheren an, so könnte das Auftreten der Knicke oberhalb eines sehr kleinen Grenzdruckes sowie

die beobachtete Zunahme dieser Knicke bei höheren Drucken etwa dadurch erklärt werden, dass, nachdem bei extrem niedrigen Drucken die Bildung der Flüssigkeit zunächst an den Stellen mit höchstem Sorptionspotential erfolgt, mit höheren Drucken nun auch an Stellen minderen Sorptionspotentials sich neue Flüssigkeitsinseln ausbilden, an denen ein höherer Aussendruck nötig ist, um die zur Verflüssigung erforderliche Dichte der Sorbatmoleküle zu erreichen. Die einzelnen Züge in den $\log (p-p_\infty)/t$-Kurven mit kleinerem λ würden dann den Kondensationsvorgängen an den Stellen geringerer Aktivität zugehören.

Grundsätzlich wichtig für diese Überlegungen ist die Feststellung, dass es sich bei den beobachteten Abweichungen tatsächlich um echte Knicke bzw. Gänge handelt. Versucht man die experimentellen Punkte durch eine monotone Kurve zu verbinden, so treten die geradlinigen Gänge mit relativ scharfen Übergängen von selbst hervor, da in allen Fällen immer mindestens drei Punkte geradlinig verbunden werden müssen. Scheidet demnach ein Ablauf mit stetig verändertem λ, d. h. eine Abweichung von der LANGMUIRschen Gleichung, offenbar aus, so könnte doch weiterhin die Vermutung bestehen, dass es sich bei den gefundenen Abweichungen um Messfehler oder -ungenauigkeiten handelt, zumal auch in einigen Figuren, welche die Ergebnisse bei Temperaturen oberhalb T_{krit} enthalten, insbesondere gegen das Ende der Gleichgewichtseinstellung hin, manche Punkte aus den streng geradlinigen Verlauf herausfallen. Bei diesen gegen das Ende der Gleichgewichtseinstellung hin auftretenden Abweichungen handelt es sich eindeutig um reine Messfehler, die dadurch merklich werden, dass, da Logarithmen von Differenzen zwischen den jeweils gemessenen Drucken und dem Gleichgewichtsdruck aufgetragen werden, die kleinen absoluten Fehler der Druckmessung zu immer stärkeren Schwankungen der Werte führen müssen, je kleiner der Abstand der gemessenen Drucke vom Gleichgewichtsdruck wird. Mit anderen Worten: diese Streuungen, die ja bei den Versuchen unterhalb T_{krit} ebenfalls vorkommen, müssen ständig grösser werden, je mehr das Gleichgewicht erreicht wird. Von ihnen unterscheiden sich jedoch die beobachteten Gänge eindeutig sowohl durch ihr systematisches Auftreten als insbesondere dadurch, dass sie ausnahmslos sehr früh — nachdem etwa 15 bis 30 % der zur Gleichgewichtseinstellung nötigen Zeit vergangen sind — einsetzen, in einem Abschnitt also, in welchem die Differenzen zwischen den gemessenen Drucken und dem Gleich-

gewichtsdruck noch zu gross sind als dass die in Gleichgewichtsnähe merklich werdenden Fehler bereits hier auftreten könnten. Dass es sich in der Tat um plötzliche Richtungsänderungen handeln muss, zeigen z. B. auch die wenigen Versuche von BLYTHSWOOD und ALLEN[1]) über die Sorptionsgeschwindigkeit von Luft an aktiver Kohle bei der Temperatur der flüssigen Luft, also ebenfalls unterhalb T_{krit}. Auch hier können die Punkte zwanglos nur derart verbunden werden, dass eine deutlich gebrochene Gerade entsteht. BLYTHSWOOD und ALLEN führen diese Erscheinung jedoch auf die gleichzeitige Sorption von Stickstoff und Sauerstoff zurück.

Die aus der ARRHENIUSschen Gleichung in dem gültigen Bereich oberhalb T_{krit} sich ergebenden Mittelwerte für die Aktivierungsenergien sind:

$$q_{\text{Methan}} = 3035 \text{ cal/Mol}$$
$$q_{\text{Äthan}} = 2950 \quad ,,$$
$$q_{\text{Propan}} = 2910 \quad ,,$$

d. h. diese stimmen für die drei verschiedenen Gase praktisch überein. Bildlich ist diese Übereinstimmung an der Parallelität der drei Geraden in der Fig. 11 (S. 51) ersichtlich.

Die Berechnung obiger Mittelwerte aus den experimentellen Zahlen erfolgt nach der aus Gleichung (6), S. 50, durch Auflösen nach q erhaltenen Formel:

$$q = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \left(\ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - \frac{1}{2} \ln \frac{T_1}{T_2}\right). \qquad (7)$$

Zur Deutung der Identität der Aktivierungsenergien dürfte wohl folgende Vorstellung zweckmässig sein: Damit eine Molekel sorptiv festgehalten wird, muss ihr Schwerpunkt so nahe als möglich an die feste Oberfläche herangezogen werden. Eine derartige äusserste Annäherung ist bekanntlich durch eine Verzerrung oder Spreizung der ursprünglichen Atomlagen möglich. Die Aktivierungsenergie stellt dann den zu dieser Verzerrung aufzuwendenden Energiebetrag dar. Da die Molekülschwerpunkte von den C-Atomen gebildet werden, welche der Oberfläche genähert werden müssen, werden also im wesentlichen die H-Atome gespreizt. Eine gleiche Aktivierungsenergie für die drei Gase kann aber nur dann erwartet werden, wenn der Sorptions- bzw. Verzerrungsvorgang an einer CH_3-Gruppe vor sich geht, in welchem Falle stets die gleiche Zahl von H-Atomen gespreizt werden. Es ist dann praktisch gleich, ob der vierte Ligand H, CH_3 oder C_2H_5 ist. Würden dagegen die Molekeln flach aufgelegt, so

[1]) BLYTHSWOOD und ALLEN, loc. cit., S. 37.

müsste die Spreizung eine verschiedene Zahl von H-Atomen betreffen, q also von Gas zu Gas verschieden sein. Die Identität von q weist also darauf hin, dass die CH_4-, C_2H_6- und C_3H_8-Moleküle jeweils über eine CH_3-Gruppe mit der Kohleoberfläche in Berührung stehen. Für die C_2H_6- und C_3H_8-Moleküle bedeutet dies, dass sie mit ihrer Längsachse senkrecht — bzw. um diese als Mittellage pendelnd — auf der Oberfläche aufsitzen müssen.

Die Aktivierungsenergie bringt aber noch eine weitere Vorstellung über den Mechanismus der Sorption, wenn man ihre allgemeingültige Definition auf diesen Vorgang anwendet. Danach stellt sie den Schwellenwert an kinetischer (oder innerer) Energie dar, den im Mittel ein gegen den Sorptionsraum anfliegendes Molekül mindestens besitzen muss, um sorbiert, d. h. verzerrt zu werden. Zunächst stimmt die hier für q gefundene Grössenordnung durchaus mit der für einen rein physikalischen Vorgang zu erwartenden überein. q gibt demnach die Grösse eines Energieberges an, der sich zwischen der Grenze des Sorptionsraumes und dem freien Gasraum bei Annäherung einer Molekel an die Oberfläche ausbildet und den sie nur überwinden kann, falls ihre kinetische Energie die Schwellenenergie übertrifft.

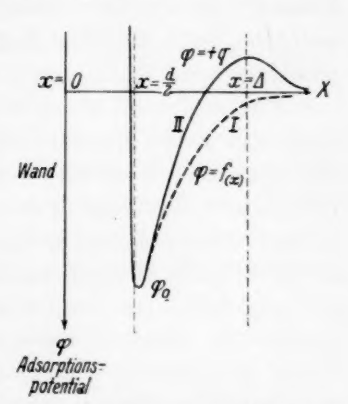


Fig. 12. Phänomenologischer Verlauf des Sorptionspotentials in Abhängigkeit von der Entfernung von der festen Grenzfläche.

Dieser Energieberg der Sorption ist also identisch mit der beim Zusammenstoss zweier freier Molekeln bekannten Potentialschwelle[1]). Der Unterschied zwischen beiden Fällen besteht darin, dass bei der Sorption eine freie Molekel auf ein oder mehrere Wandatome stösst, die in einem Gitterverband fixiert sind. Die Energieschwelle q muss diesen Wandatomen vorgelagert sein — eine ebene Oberfläche vorausgesetzt. Sie scheidet in jedem Zeitmoment die sorbierbaren von den nichtsorbierbaren Molekülen. Eine mit grösserer kinetischer Energie als q anfliegende Molekel muss den Energieberg zunächst überwinden, um dann nach der hierbei eingetretenen Stauchung des Moleküls unter Energie-

[1]) London, F., Z. Elektrochem. **35** (1929) 552. Polanyi, M., Z. Elektrochem. **35** (1929) 561.

abgabe an die Wand (Sorptionswärme) in den Sorptionsraum „hineinzufallen". Nur solche Moleküle, denen dies durch besonders kräftigen Aufprall (hohe kinetische Energie) oder auch durch besonders lebhafte Schwingung der H-Atome (hohe innere Energie) möglich ist, werden festgehalten. Sämtliche Moleküle mit kleinerer Energie als q entspricht, gelangen nicht merklich in den Sorptionsraum, sondern werden reflektiert.

Andererseits kann ein bereits sorbiertes Molekül nur dann desorbiert werden, wenn es gelegentlich von der Wand her bzw. durch Stoss auf ein anderes sorbiertes Molekül eine genügend grosse Energie aufnimmt, die es befähigt, die Sorptionsschwelle rückläufig zu überwinden.

Das Auftreten einer Potentialschwelle vor der Wand lässt sich graphisch sehr übersichtlich in dem von Eucken[1]) angegebenen Potentialverlauf im Sorptionsraum wiedergeben, wobei die Euckensche Kurve allerdings in dem unsicheren Gebiet der Grenze des Sorptionsraumes verändert werden muss. Der so etwa phänomenologisch zu erwartende Verlauf ist in Fig. 12 in der ausgezogenen Kurve II im Vergleich zu den von Eucken angenommenen Verlauf nach Kurve I dargestellt. Danach habe bei der Entfernung $x = \infty$ von der Oberfläche das Potential $\varphi(x)$ den Wert $\varphi(x) =$ Null, steige dann bei $x = \Delta$ auf den Wert $\varphi(x) = +q$ an, um danach innerhalb des Sorptionsraumes bei $x = d/2$ (Molekülradius) auf den Wert $\varphi(x) = -\varphi_0$ abzusinken. Dieser Wert entspricht dem Zustand der äussersten, durch physikalische Sorption erreichbaren Annäherung des gestauchten Sorptivmoleküls an die feste Oberfläche und ist als differentiale Sorptionswärme messbar. Bei $x =$ wenig kleiner als $d/2$ treten die bekannten stark abstossenden Kräfte auf.

Es erhebt sich weiter die Frage, ob es möglich ist, aus der Aktivierungsenergie sowie aus den Versuchen überhaupt auf die Beschaffenheit der Kohleoberfläche einige Rückschlüsse zu ziehen. Berl und Reinhardt[2]) konnten auf Grund von Messungen der Änderung der Aktivität gegenüber Methylenblau mit der Teilchengrösse und -form bei der Hitzebehandlung der Säureteerkohle zeigen, dass die Aktivität trotz des Wachstums der Kohleprimärteilchen in Richtung der Blätt-

[1]) Eucken, A., Verh. dtsch. physik. Ges. **16** (1914) 349. Z. Elektrochem. **28** (1922) 6, 257. [2]) Berl, E. und Reinhardt, L., Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 81. Siehe auch Berl, E., Andress, K., Reinhardt, L. und Herbert, W., Z. physik. Chem. (A) **158** (1932) 279.

chenebene erhalten blieb, was nur dadurch verständlich wird, wenn als Aktivitätsträger aktive Zentren im Sinne TAYLORS in der Blättchenoberfläche wirksam sind. Wären allein die Randatome der Kohleprimärteilchen massgebend für die Aktivität, so sollte diese mit zunehmender Teilchengrösse sinken.

Da bei den vorliegenden Versuchen weder eine aktivierte Sorption noch eine Katalyse vorgefunden wurde, können diese aktiven Stellen unter den Bedingungen der Versuche nicht derartig wirksam sein, um eine Katalyse bei diesen gesättigten Kohlenwasserstoffen herbeizuführen. Die Konstanz der Aktivierungsenergie und ihre Unabhängigkeit von der Grösse der Sorptivmoleküle lässt eher auf eine gleichmässige Sorption an einer glatten Oberfläche schliessen. Andererseits scheinen jedoch die Ergebnisse im Temperaturbereich unterhalb T_{krit} darauf hinzuweisen, dass Stellen höheren Sorptionspotentials in grösserer Zahl als Kondensationskeime wirksam sein müssen, deren Kraftfeld aber anscheinend nicht ausreicht, die Bindungen bei diesen gesättigten Kohlenwasserstoffen derart aufzulockern, dass chemische Reaktionen einsetzen können. Möglicherweise sollten weniger stabile Moleküle — z. B. ungesättigte Kohlenwasserstoffe — schon katalytisch beeinflusst werden können.

In der Konstanten b der ARRHENIUSschen Gleichung (6) ist der Einfluss der Molekülgrösse auf die Geschwindigkeit der Sorption enthalten, wie er sich bei extrem hoher Temperatur bemerkbar machen müsste. Trägt man die Logarithmen der b-Werte der drei Sorptive gegen deren Moleküldurchmesser auf, so lassen sich die drei Punkte durch eine Gerade verbinden.

Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig im Dreistoffsystem Naphthalin—α-Naphthol—β-Naphthol.

Von

Konstanty Hrynakowski und Marja Szmyt.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 2. 35.)

Es wurde der Kristallisationsgang im Dreistoffsystem Naphthalin—α-Naphthol—β-Naphthol untersucht, dessen Komponenten Naphthalin und β-Naphthol miteinander Mischkristalle, mit α-Naphthol einfache Gemenge mit Eutektikum bilden.

Wie aus den Untersuchungen hervorgeht, enthält das Dreistoffsystem ein ternäres Eutektikum der Zusammensetzung 16˙25 Gewichtsproz. Naphthalin, 32˙50 Gewichtsproz. β-Naphthol und 51˙25 Gewichtsproz. α-Naphthol, mit der Schmelztemperatur 59˙8°.

Die Ausscheidung von binären Mischkristallen erfolgt als primäre Kristallisation in einem Konzentrationsgebiet, das vom Zweistoffsystem Naphthalin—β-Naphthol ausgeht und sich zum eutektischen Punkt hin verengt.

In der vorliegenden Arbeit werden die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in einem Dreistoffsystem besprochen, dessen zwei Komponenten miteinander Mischkristalle, mit der dritten Komponente jedoch nur einfache Gemenge mit Eutektikum bilden. Es handelte sich in unseren Untersuchungen darum, festzustellen, welchen Einfluss diese dritte Komponente auf die Mischkristallbildung der beiden anderen Komponenten ausübt. Zu diesem Zwecke wurde nach der Methode der thermischen Analyse der Kristallisationsgang im System Naphthalin—α-Naphthol—β-Naphthol untersucht.

Die Komponenten Naphthalin—β-Naphthol bilden eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen[1]). Naphthalin mit α-Naphthol bilden ein Eutektikum mit 41˙5 Gewichtsproz. α-Naphthol und der Schmelztemperatur 60˙8°[2]). Das Zweistoffsystem α-Naphthol—β-Naphthol enthält ein Eutektikum der Zusammensetzung 60˙6 Gewichtsproz. α-Naphthol, 39˙4 Gewichtsproz. β-Naphthol und der Schmelztemperatur 70˙5°[2]). Diese, der Literatur entnommenen Daten, wurden durch unsere Untersuchungen bestätigt.

[1]) Rheinboldt, H. und Kircheisen, M., J. prakt. Chem. (2) **113** (1926) 199.

[2]) Vignon, L., Bull. Soc. Chim. (3) **6** (1891) 387. Compton und Whiteley, J. chem. Soc. London **67** (1895) 327.

Um die Gleichgewichtsverhältnisse im Dreistoffsystem zu bestimmen, wurde eine Reihe von Schnitten durch das Konzentrationsdreieck ausgeführt und ihre Kristallisationsdiagramme untersucht.

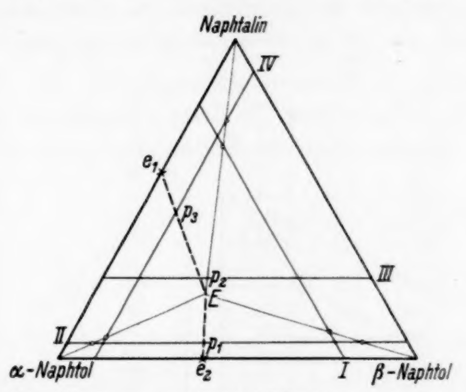


Fig. 1. Konzentrationsdiagramm mit vier Schnitten, parallel zu den Dreiecksseiten ausgeführt.

Wir haben hier die Versuchsergebnisse für vier Schnittdiagramme (Fig. 1) zusammengestellt, die unserer Meinung nach genügend den Kristallisationsgang im untersuchten Dreistoffsystem erklären.

Tabelle 1[1]).

Zusammensetzung in Gewichtsprozent			Gewichtsprozent Mischkristalle	Temperatur des		
Naphthalin	α-Naphthol	β-Naphthol		Beginnes der Kristallisation	II. Haltepunktes der Erstarrungskurve	III. Haltepunktes der Erstarrungskurve
75	20	5	—	73˙5	60˙5	—
70	20	10	—	76˙8	—	58˙5
65	20	15	60˙98	81˙2	—	58˙5
60	20	20	60˙98	82˙5	78˙5	59˙0
55	20	25	60˙98	84˙8	78˙0	56˙5
50	20	30	60˙98	86˙0	79˙5	59˙0
45	20	35	60˙98	89˙5	79˙5	59˙5
40	20	40	60˙98	93˙2	80˙0	59˙0
35	20	45	60˙98	97˙5	82˙0	57˙5
30	20	50	60˙98	97˙0	85˙0	56˙0
25	20	55	60˙98	98˙8	87˙5	55˙5
20	20	60	60˙98	101˙0	91˙8	54˙0
15	20	65	60˙98	103˙2	95˙0	—
10	20	70	60˙98	109˙0	—	—

[1]) Mitarbeit von Frl. Irena Chrzanowska.

Tabelle 1 enthält die Daten für Schnitt *I*, parallel zum Zweistoffsystem Naphthalin—β-Naphthol ausgeführt, in dem Mischkristallbildung auftritt. Nach dieser Tabelle ist das Schnittdiagramm Fig. 2 gezeichnet. Es umfasst die Ergebnisse der thermischen Analyse von Schmelzen mit konst. 20 Gewichtsproz. α-Naphthol.

In Schmelzen des Konzentrationsgebietes von 12·5 bis 74·0 Gewichtsproz. β-Naphthol wiesen die Erstarrungskurven Kristallisationsintervalle auf; Fig. 2a zeigt die Erstarrungskurve der Schmelze mit

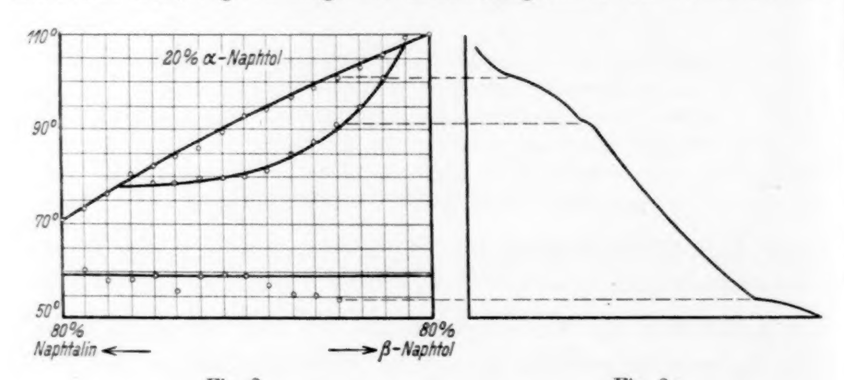


Fig. 2. Fig. 2a.

Diagramm eines Schnittes (*I*, Fig. 1) nebst Erstarrungskurve einer seiner Schmelzen. Die Kurve weist ein Kristallisationsintervall auf.

60·0 Gewichtsproz. β-Naphthol dieser Serie. Das Kristallisationsintervall reicht von 101·0° bis 91·8° und wird durch die Ausscheidung von Mischkristallen Naphthalin—β-Naphthol verursacht. Die vollständige Erstarrung der Schmelze erfolgte bei 54·0°; in dieser Temperatur kristallisierte die ternäre eutektische Mischung. (In Schmelzen, in denen die Konzentration der ternären eutektischen Mischung gering war, trat stets Unterkühlung ihrer Kristallisationstemperatur ein.)

Das Schnittdiagramm einer Serie von Schmelzen mit konst. 5 Gewichtsproz. Naphthalin ist in Fig. 3 dargestellt (Schnitt *II*, Fig. 1). Es wurde nach Tabelle 2 gezeichnet. Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus zwei Ästen, die sich in Punkt p_1 (Fig. 1) schneiden, der der Konzentration 37·5 Gewichtsproz. β-Naphthol, 5 Gewichtsproz. Naphthalin und 57·5 Gewichtsproz. α-Naphthol und der Temperatur 67·5° entspricht. Aus den Schmelzen mit weniger als 37·5 Gewichtsproz. β-Naphthol kristallisiert primär die Komponente α-Naph-

Tabelle 2[1]).

Zusammensetzung in Gewichtsprozent			Temperatur des Beginnes der Kristallisation	II. Haltepunktes	III. Haltepunktes
Naphthalin	α-Naphthol	β-Naphthol		der Erstarrungskurve	
5	90	5	90·2	—	—
5	85	10	88·0	—	58·5
5	80	15	85·8	—	—
5	75	20	81·5	62·5	58·0
5	70	25	78·5	63·2	57·5
5	65	30	74·5	65·2	58·0
5	60	35	70·3	67·0	58·5
5	55	40	71·5	66·3	59·0
5	50	45	77·0	67·0	58·2
5	45	50	83·8	65·8	57·0
5	40	55	89·5	65·0	58·0
5	35	60	95·2	—	—
5	30	65	98·6	—	56·0
5	25	70	102·0	62·0	—
5	20	75	106·0	—	—
5	15	80	110·5	108·0	—
5	10	85	114·0	109·5	—
5	5	90	117·0	112·5	—

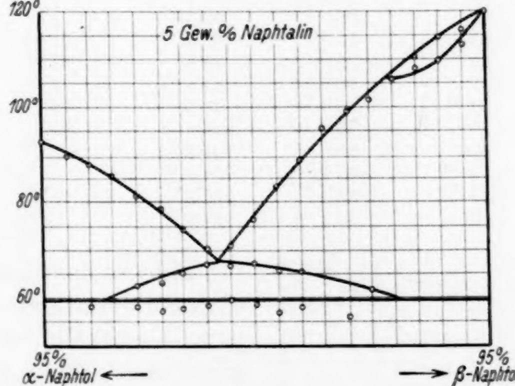


Fig. 3. Diagramm eines Schnittes (*I*, Fig. 1) mit konst. 5 Gewichtsproz. Naphthalin.

thol; aus Schmelzen mit mehr als 37·5 Gewichtsproz. β-Naphthol kristallisiert primär β-Naphthol. Die Kurve der sekundären Kristallisation schneidet die eutektische Gerade in zwei Punkten: 1. bei der Konzentration 11 Gewichtsproz. β-Naphthol und 2. bei 78 Gewichtsproz. β-Naphthol. In diesem Kristallisationsgebiet kristallisiert während der II. Haltepunkte der Temperatur in den Erstarrungs-

[1]) Mitarbeit von Herrn Hans Jerochim.

kurven die binäre eutektische Mischung α-Naphthol—β-Naphthol. In Schmelzen mit weniger als 11 Gewichtsproz. β-Naphthol gelang es uns nicht, die Temperaturen der sekundären Kristallisation zu erfassen, da der Unterschied zwischen der eutektischen Temperatur des Systems Naphthalin—α-Naphthol und der des untersuchten Dreistoffsystems nur 1·2° beträgt. Die Kristallisation des ternären Eutektikums erfolgte sogleich nach der sekundären Kristallisation. — In Schmelzen dieser Serie mit mehr als 78 Gewichtsproz. β-Naphthol wiesen die Erstarrungskurven Kristallisationsintervalle auf; aus den Schmelzen kristallisierten primär Mischkristalle.

Tabelle 3[1]).

Zusammensetzung in Gewichtsprozent			Temperatur des		
Naphthalin	α-Naphthol	β-Naphthol	Beginnes der Kristallisation	II. Haltepunktes der Erstarrungskurve	III. Haltepunktes der Erstarrungskurve
25	70	5	80·2	—	58·2
25	65	10	77·0	—	58·2
25	60	15	72·5	—	59·0
25	55	20	67·5	—	59·5
25	50	25	62·0	—	59·5
25	45	30	69·3	65·0	59·8
25	40	35	75·0	69·5	58·0
25	35	40	81·8	73·8	57·5
25	30	45	88·0	76·2	58·0
25	25	50	94·5	80·3	56·5
25	20	55	100·3	85·0	52·5
25	15	60	104·0	—	—
25	10	65	108·2	98·5	—
25	5	70	109·0	—	—

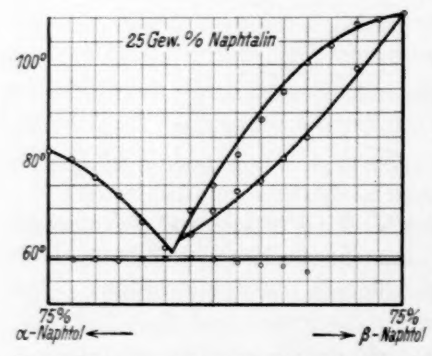


Fig. 4. Diagramm eines Schnittes (*III*, Fig. 1) mit konst. 25 Gewichtsproz. Naphthalin.

Fig. 4 ist das Schnittdiagramm einer Serie mit konst. 25 Gewichtsproz. Naphthalin, nach Tabelle 3 gezeichnet (Schnitt *III*, Fig. 1).

Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus zwei Ästen, die sich in Punkt p_3 (Fig. 1) schneiden. Punkt p_3 entspricht der Zusammensetzung 26·0 Gewichtsproz. β-Naphthol, 25 Gewichtsproz. Naphthalin, 49 Gewichtsproz. α-Naphthol und der

[1]) Mitarbeit von Herrn Lucjan Majewski.

Temperatur 61·2°. In Schmelzen mit weniger als 26·0 Gewichtsproz. β-Naphthol wurden wieder die II. Haltepunkte in den Erstarrungskurven während der Ausscheidung der binären eutektischen Mischung Naphthalin—α-Naphthol nicht erfasst, da diese Haltepunkte gleich in die III. Haltepunkte übergingen, während derer die ternäre eutektische Mischung kristallisierte. Die Erstarrungskurven der Schmelzen mit mehr als 26 Gewichtsproz. β-Naphthol wiesen Kristallisationsintervalle auf, während derer die Ausscheidung von Mischkristallen Naphthalin—β-Naphthol erfolgte.

Zuletzt wollen wir hier noch einen Schnitt parallel zur Dreiecksseite Naphthalin—α-Naphthol besprechen (Schnitt *IV*, Fig. 1).

Tabelle 4[1]).

Zusammensetzung in Gewichtsprozent			Temperatur des Beginnes der Kristallisation	Temperatur des II. Haltepunktes der Erstarrungskurve	Temperatur des III. Haltepunktes der Erstarrungskurve
Naphthalin	α-Naphthol	β-Naphthol			
85	5	10	82·0	78·0	—
80	10	10	80·3	75·5	—
75	15	10	78·2	76·0	53·0
70	20	10	76·0	—	56·5
65	25	10	73·5	—	58·3
60	30	10	70·5	—	58·5
55	35	10	68·6	—	59·0
50	40	10	63·8	—	59·5
45	45	10	61·8	—	59·0
40	50	10	63·0	—	59·7
35	55	10	68·8	60·3	59·0
30	60	10	72·3	60·0	58·0
25	65	10	75·0	—	58·5
20	70	10	78·0	—	59·0
15	75	10	82·5	—	59·0
10	80	10	85·0	—	58·5
5	85	10	88·0	63·0	57·0

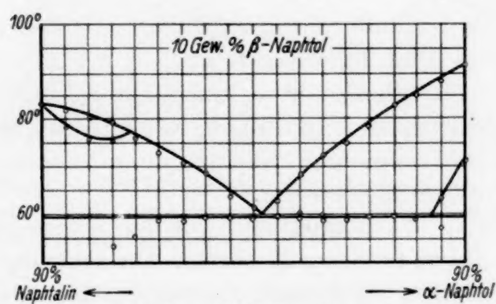


Fig. 5. Diagramm eines Schnittes (*IV*, Fig. 1) mit konst. 10% β-Naphthol.

[1]) Mitarbeit von Frl. Joanna Litwińska.

Das Schnittdiagramm Fig. 5, nach Tabelle 4 gezeichnet, zeigt die Versuchsergebnisse für eine Serie mit konst. 10 Gewichtsproz. β-Naphthol.

Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus zwei Ästen, die sich in Punkt p_4 (siehe Fig. 1) schneiden. Dieser Schnittpunkt entspricht der Konzentration 47 Gewichtsproz. α-Naphthol, 63·5 Gewichtsproz. Naphthalin und 10 Gewichtsproz. β-Naphthol und der Temperatur 60·5°. Aus Schmelzen mit weniger als 18 Gewichtsproz. α-Naphthol kristallisierten primär Mischkristalle Naphthalin—β-Naphthol (Kristallisationsintervalle in den Erstarrungskurven). Aus Schmelzen mit mehr als 18 bis 47 Gewichtsproz. α-Naphthol schieden zuerst Kristalle von reinem Naphthalin aus; aus Schmelzen mit mehr als 47 Gewichtsproz. α-Naphthol dieser Serie kristallisierte primär α-Naphthol. Im Konzentrationsgebiet von 18 bis 84 Gewichtsproz. α-Naphthol kristallisierte sekundär die binäre eutektische Mischung Naphthalin—α-Naphthol, wonach unmittelbar die Ausscheidung der ternären eutektischen Mischung begann, so dass man in den Erstarrungskurven nur zwei Haltepunkte der Temperatur unterscheiden konnte.

Durch Verbindung der Schnittpunkte der Kurven der primären Kristallisation in den Schnittdiagrammen (siehe p_1, p_2, p_3, p_4, Fig. 1) mit den eutektischen Punkten der Zweistoffsysteme (e_1, e_2, Fig. 1) erhielten wir Punkt E, welcher der eutektischen Mischung des Dreistoffsystems entspricht. Seine Zusammensetzung beträgt danach: 16·25 Gewichtsproz. Naphthalin, 32·50 Gewichtsproz. β-Naphthol und 51·25 Gewichtsproz. α-Naphthol, seine Schmelztemperatur 59·8°.

Fig. 6 stellt das vollständig bearbeitete Konzentrationsdiagramm des Systems dar.

Betreffs des Kristallisationsganges unterscheidet man im Konzentrationsdreieck fünf Teildreiecke.

Teildreieck Naphthalin—E—e_1 entspricht Schmelzen, aus denen primär reines Naphthalin kristallisiert; es folgt die Ausscheidung der binären eutektischen Mischung Naphthalin—α-Naphthol, zuletzt kristallisiert das ternäre Eutektikum.

Teildreieck e_1—E—α-Naphthol. Aus den Schmelzen dieses Teildreiecks kristallisiert primär α-Naphthol. Die sekundäre und ternäre Kristallisation wie im Teildreieck Naphthalin—E—e_1.

Teildreieck α-Naphthol—E—e_2. Aus den Schmelzen kristallisiert primär reines α-Naphthol, während der II. Haltepunkte in den

Erstarrungskurven die binäre eutektische Mischung α-Naphthol—β-Naphthol, zuletzt das ternäre Eutektikum.

Teildreieck e_2—E—β-Naphthol aus den Schmelzen kristallisiert primär β-Naphthol — der weitere Kristallisationsgang wie oben.

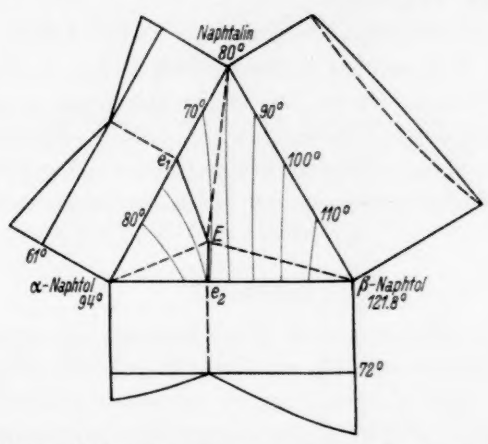


Fig. 6. Konzentrationsdreieck des untersuchten Systems mit Isothermen, die die Schmelzen von gleicher Kristallisationstemperatur miteinander verbinden.

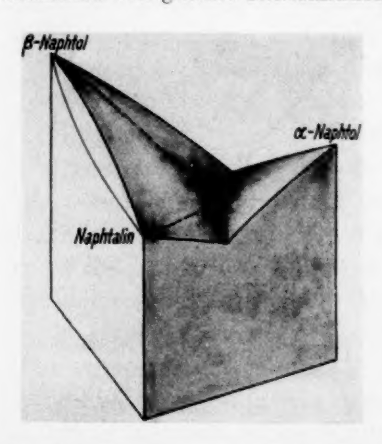


Fig. 7. Raumdiagramm des Dreistoffsystems mit eingezeichnetem Gebiet der primären Kristallisation von Mischkristallen.

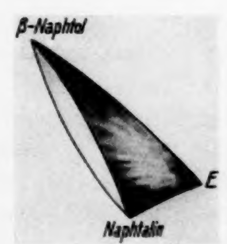


Fig. 8. Raum der Kristallisation von binären Mischkristallen.

Teildreieck β-Naphthol—E—Naphthalin entspricht Schmelzen, deren Erstarrungskurven Kristallisationsintervalle aufweisen, die durch die Ausscheidung von binären Mischkristallen verursacht wer-

den. Die vollständige Erstarrung der Schmelzen erfolgt während der Kristallisation des ternären Eutektikums.

Fig. 7 stellt das Raumdiagramm des bearbeiteten Systems dar; die Gleichgewichtstemperaturen fest—flüssig sind senkrecht zur Konzentrationsfläche aufgetragen.

Von den eutektischen Punkten der Zweistoffsysteme aus gehen die räumlichen Kurven der binären eutektischen Kristallisation, die sich im eutektischen Punkt des Dreistoffsystems schneiden. Fig. 8 stellt den Raum der Kristallisation von binären Mischkristallen dar; er ist einerseits von der Fläche β-Naphthol—E—Naphthalin, andererseits von den Endtemperaturen der Kristallisationsintervalle begrenzt.

Die Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen. II.

Von

Ernst Cohen und A. K. W. A. van Lieshout.

(Eingegangen am 1. 3. 35.)

Es wurde nachgewiesen, dass die von BRIDGMAN und zahlreichen anderen Forschern beobachtete „region of indifference" bei der Umwandlung polymorpher Stoffe nicht eine spezifische Eigenschaft dieser Stoffe darstellt, sondern der Vorgeschichte derselben zuzuschreiben ist. Dementsprechend gelingt es diese „region of indifference" mittels geeigneter Vorbehandlung des Materials zum Verschwinden zu bringen.

Einleitung.

Im Anschluss an unsere in der I. Mitteilung über die Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen[1]) beschriebenen Studien haben wir uns mit der Beantwortung der Frage befasst, ob die so häufig beobachteten enormen Verzögerungen, welche bei der Umwandlung von vielen polymorphen Stoffen in der unmittelbaren Nähe ihrer Umwandlungstemperatur (en) auftreten, spezifischer Art oder der Vorgeschichte (thermischen, mechanischen Vorbehandlung) derselben zuzuschreiben sind. Speziell BRIDGMAN[2]) hat sich, gelegentlich seiner Untersuchungen über den Einfluss des Druckes auf die Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Stoffe, mit jenen merkwürdigen Verzögerungen befasst, welche ihm die Worte in die Feder gaben: "There is a pressure range within which the reaction will not run at all, even when the two phases are in contact with each other. This range may be called the ‚region of indifference'"[3]). Und weiter: "The error in the equilibrium coördinates due to the region of indifference is also of course operative at atmospheric pressure"[4]). Dieser letzteren Aussage entspricht die Tatsache, dass man in der Literatur für die Umwandlungstemperatur bei 1 Atm. Druck bestimmter Modifikationen eines selben chemisch reinen Stoffes häufig weit auseinanderliegende Werte findet. Wie wir in unserer I. Mitteilung ausführten, liegt auch beim Zinn ein derartiger Fall vor: Es gelang ERNST COHEN und

[1]) Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 1. [2]) BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. Sci. **52** (1916) 57, 581. Auch: The Physics of High Pressure. London 1931. S. 252. [3]) Proc. Amer. Acad. Sci. **52** (1916) 57. Speziell S. 63. [4]) Proc. Amer. Acad. Sci. **52** (1916) 57. Speziell S. 82.

Douwes Dekker[1]) nicht bei 1 Atm. Druck die Umwandlungstemperatur des Zinns auf ein kleineres Intervall als 12° bis 14·3° C einzuschränken, während bei hohen Drucken eine Umwandlung gar nicht eintrat, obwohl die beiden Modifikationen zugegen waren.

Nun haben die Versuche in unserer I. Mitteilung, sowie die in der unter dem Titel „Physikalisch-chemische Studien am Zinn. X.“[2]) erörterten, den Beweis erbracht, dass es möglich ist, ein Material darzustellen, welches die genannten Verzögerungen nicht aufweist, so dass sich die Umwandlungstemperatur bei 1 Atm. Druck mit grosser Genauigkeit ermitteln liess. Wie wir in einer späteren Arbeit dartun werden, lässt sich auch bei hohen Drucken die früher am Zinn beobachtete „region of indifference“ zum Verschwinden bringen.

Es fragt sich nun, welchen Umständen es zuzuschreiben ist, dass Bridgman die genannte „region of indifference“ bei seinen Versuchen beobachtete. Die in unserer I. Mitteilung beschriebenen Untersuchungen erbringen den Beweis, dass der Grund in der Vorbehandlung der Bridgmanschen Präparate zu suchen ist, mit anderen Worten, dass es sich dabei um eine zufällige Erscheinung handelt, deren Eintreten sich durch geeignete Vorbehandlung des betreffenden Stoffes vermeiden lässt.

Bridgman hämmerte seine zu untersuchenden Präparate in Form eines trockenen Pulvers oder auch als kleine Kristalle in einen Stahlzylinder, welcher an beiden Seiten offen war und brachte letzteren sodann in eine mit Öl bzw. Quecksilber gefüllte Druckbombe. Falls es sich um Stoffe handelte, welche sich beim Schmelzen nicht zersetzten, wurden dieselben in dem Zylinder geschmolzen und sodann gekühlt. Er glaubt, dass die polymorphe Umwandlung in einer zuvor geschmolzenen Masse schneller verläuft, als in dem betreffenden Pulver, in welchem die Umwandlung sich von Korn zu Korn vollziehen muss[3]). Das Gegenteil ist wahr: eine zuvor geschmolzene Kristallmasse enthält c. p. viel weniger Keime als wenn sich dieselbe in Pulverform befindet[4]). Wenn Bridgman in beiden Fällen eine sehr geringe Umwandlungsgeschwindigkeit beobachtet, so lässt sich dies dadurch erklären, dass sein Präparat als Pulver durch vorangehendes Erwärmen, z. B. beim Trocknen, seine Keime verloren hat. Er glaubt

[1]) Cohen, E. und Dekker, D., Z. physik. Chem. **127** (1927) 178, 183. [2]) Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 32. [3]) Proc. Amer. Acad. Sci. **52** (1916) 57. Speziell daselbst S. 74ff. [4]) Vgl. z. B.: Fraenkel und Goez, Z. anorg. allg. Chem. **144** (1925) 45.

durch folgende Überlegung plausibel zu machen, dass man a priori die Existenz einer „region of indifference" erwarten darf: "It is common knowledge that there are two distinct processes involved in either crystallisation from a melt or in the formation of new polymorphic phases. These are: first the formation of nuclei of the new phase and secondly a surface of the new phase, starting from the nuclei. In the case of two solids, nuclei of the new phase are formed only when temperature or pressure is raised or lowered a suitable amount from the equilibrium point. Of course no hard and fast bounds can be set to this region within which nuclei are not formed, because at any point the formation of a nucleus is a matter of chance, but within the limits of time within which laboratory experiments can be made it is safe to say that there is a region on both sides of the equilibrium point within which new nuclei will not be formed."

Nun hat aber Bridgman unterlassen dafür zu sorgen, den Anforderungen zu genügen, welche die Kern- und Keimbildung fördern, wie z. B. das wiederholte Umwandlen der einen Modifikation in die andere und das Zusammenbringen der beiden Modifikationen in günstigem Verhältnis, wie sich das aus unserer Untersuchung ergibt. Im Gegenteil, er unterwarf die betreffenden Substanzen einer Vorbehandlung, welche die Keim- und Kernbildung herabsetzt, wie z. B. dem Vorerwärmen (beim Trocknen der Substanz). Häufig wurde der Stoff selbst geschmolzen. Wir lassen dabei noch ausser Betracht, dass Verunreinigungen die Umwandlungsgeschwindigkeit häufig enorm herabsetzen. Da Bridgman die von uns in unserer I. Mitteilung beschriebenen Einflüsse auf die Umwandlungsgeschwindigkeit nicht kannte, als er seine Untersuchungen ausführte (1916), nimmt es nicht Wunder, dass er die Existenz einer „region of indifference" als eine spezifische Eigenschaft der betreffenden Stoffe betrachtete, während sich dieselbe durch geeignete Vorbehandlung völlig zum Verschwinden bringen lässt.

Da Bellati und Romanese[1]), Early und Lowry[2]), Bridgman[3]) und viele andere Forscher auch beim Ammoniumnitrat eine „region of indifference" beobachtet haben, welche sich bei 1 Atm. Druck manchmal über 5° C erstreckte (35·45° bis 30·53° C), zogen wir auch

[1]) Bellati und Romanese, R. Ist. Ven. 4 (1885 bis 1886) 1395. [2]) Early und Lowry, J. chem. Soc. London **115** (1919) 1387. Vgl. auch Sieverts, Z. anorg. allg. Chem. **144** (1925) 60. [3]) Bridgman, Proc. Amer. Acad. Sci. **51** (1916) 581. Speziell S. 605ff., **52** (1916) 57.

diesen Stoff in den Kreis unserer Untersuchung[1]). Dabei stellte sich heraus, dass sich auch hier, wie beim Zinn, jegliche Verzögerung vermeiden lässt, falls man das (vollständig trockene) Material häufig auf Temperaturen oberhalb bzw. unterhalb der Umwandlungstemperatur bringt. Ermittelt man nach dieser Vorbehandlung die Umwandlungstemperatur, so lässt sich dieselbe ebenso scharf feststellen, wie der Schmelzpunkt eines Stoffes. So gelang es[1]) uns den Umwandlungspunkt des Vorganges NH_4NO_3 III $\rightleftarrows$ NH_4NO_3 IV, wie unsere Tabelle 1 zeigt, innerhalb weniger Hundertstel Grade auf dilatometrischem Wege auf 32·3° C festzustellen.

Tabelle 1. Umwandlungstemperatur NH_4NO_3 III $\rightleftarrows$ NH_4NO_3 IV.

Temperatur in °C	Zeit in Stunden	Verschiebung des Meniskus in mm	Verschiebung des Meniskus in mm pro Stunde
32·16	24	—126·3	—5·2
32·18	17·5	— 27	—1·5
32·24	20·3	— 5·7	—0·28
32·30	25	— 1	—0·04
32·40	12	+ 1	+0·08
32·50	23	+ 29	+1·3

Es kam bei diesen Versuchen ein Dilatometer zur Verwendung, welches etwa 45 g des scharf getrockneten Salzes (ein Gemisch von gleichen Teilen der beiden Modifikationen) und trockenem Toluol als Füllflüssigkeit enthielt. Die Kapillare hatte 1 mm Durchmesser. Es trat, wie die Tabelle zeigt, eine „region of indifference“ nicht auf.

Wir werden später über die hier erörterten Erscheinungen berichten für den Fall, dass die betreffenden Vorgänge sich unter Druck abspielen.

[1]) Vgl. auch COHEN, E. und KOOY, Z. physik. Chem. **109** (1924) 81, speziell daselbst § 7ff. Auch COHEN, E. und HELDERMAN, Z. physik. Chem. **113** (1924) 145, speziell daselbst § 6ff.

Utrecht, VAN 'T HOFF-Laboratorium.

Februar 1935.

Bücherschau.

Der **Chemie-Ingenieur**, herausgegeben von A. Eucken, und M. Jakob. Bd. I, Tl. 4, herausgegeben von A. Eucken. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1934. 309 S., 180 Figuren im Text. Brosch. 29.— RM., geb. 31.— RM.

Der vorliegende Teilband enthält folgende Kapitel:

XVIII. Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse von P. H. Prausnitz und J. Reitstötter.

XIX. Elektrische Gasreinigung (Elektrofilter) von R. Ladenburg.

XX. Magnetische Trennungsverfahren von G. Stein.

XXI. Mischen fester Stoffe von C. Naske.

XXII. Zusammenschmelzen, Sintern, Brikettieren von P. A. Thiessen.

XXIII. Herstellung von flüssigen und gasförmigen Mischungen von F. Merkel, ergänzt von E. Kirschbaum.

XXIV. Materialreinigung unter Zuhilfenahme von Grenzflächenerscheinungen von P. A. Thiessen und A. Eucken.

Wie schon aus diesen Überschriften hervorgeht, behandelt das Buch eine Anzahl von Verfahren, mit denen die chemische Technik sehr häufig zu tun hat, ausserdem aber eine Anzahl von Gebieten, die mehr oder weniger vereinzelt verwendet werden und über die man deshalb nur sehr schwer etwas in der Literatur findet.

Die Darstellung durch Text und Abbildungen ist auch in diesem Band ganz ausgezeichnet. Bei der verhältnismässig grossen Ausführlichkeit der Besprechung wird man nur noch in seltenen Fällen die in dem Buch zahlreich angegebenen Sonderartikel in Zeitschriften nachschlagen müssen. — —

Mit diesem Band ist das Handbuch „Der Chemie-Ingenieur" abgeschlossen. Es mögen deshalb einige allgemeine Worte über das ganze Werk gestattet sein. Das Werk gehört meiner Ansicht nach zu dem Wertvollsten, was an zusammenfassenden Darstellungen seit dem Kriege in unserem Lande erschienen ist. Was es kennzeichnet, sind glückliche Auswahl der beschriebenen Verfahren und Apparate, ausführliche klare Artikel von Fachleuten, vorzügliche Ausstattung durch den Verlag. Dazu kommt, dass vielleicht wenige Werke so sehr einem Bedürfnis entsprechen wie gerade dieses. Jeder, der einmal in der chemischen Technik war, weiss, wie sehr der Chemiker der chemischen Technik „Chemie-Ingenieur" sein muss, wie sehr seine Tätigkeit mit maschinentechnischen und auch physikalischen Fragen und Verfahren durchsetzt ist, der weiss aber auch, wie schwer es dem Chemiker der Technik gemacht ist, das, was er braucht, aus der Literatur, aus Einzelarbeiten in den Zeitschriften und aus Patentschriften herauszuholen. Die Herausgeber, Verfasser und Verleger dieses Werkes haben allen denen, die als Chemiker, Physiker, als Maschinen- und Elektroingenieure der chemischen Technik — übrigens nicht nur dieser — nahestehen, einen grossen Dienst geleistet. Ich bin überzeugt, dass der Wert dieses Werkes nicht nur in unserem, sondern auch in anderen Ländern Würdigung finden, dass es nicht nur einen willkommenen Ausfuhrartikel, sondern auch ein unaufdringliches Zeichen für die wissenschaftliche Gemeinschaftsarbeit in unserem Lande bilden wird.

Wünschen möchte ich, dass Chemiker, Physiker und Ingenieure, die an technischen Hochschulen oder Universitäten den Nachwuchs für die Industrie auszubilden haben, von diesem Werke möglichst ausgedehnten Gebrauch machen. Sie finden in ihm eine Menge Beispiele, die bei den Studenten nicht nur Interesse finden, sondern auch ihren Gesichtskreis erheblich erweitern werden. *J. Zenneck.*

König, W., v. Reis, L., VDI, Simon, R., VDI: Flachglas, 8. Band der Sammlung „Das Glas“ in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Prof. Dr. Pirani und Prof. Dr. Quasebart. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1934. VI, 174 S., 112 Abb. im Text. Brosch. 11.— RM., kart. 12.— RM.

Das Buch bringt eine eingehende Schilderung der Herstellung von Fensterglas, Gussglas und Spiegelglas nach dem neuzeitlichsten Verfahren. Die mechanischen Grundlagen und die Gestaltung der Bearbeitungsmaschinen sind sehr eingehend und sorgfältig abgehandelt; ein jeder der drei Autoren hat als Spezialist aus seiner reichen praktischen Erfahrung beigetragen und so ist die Schrift eine höchst erwünschte und wertvolle Monographie, die über alle Einzelheiten der mechanischen Flachglasherstellung Auskunft gibt.

Besonders im ersten Abschnitt wurden auch die Zusammenhänge der Glaszusammensetzung und der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Glases mit dem Fabrikationsgang eingehend besprochen. Die ausserordentliche Empfindlichkeit der automatischen Verfahren auf Änderungen der Viscositätseigenschaften, sowie die so störenden Entglasungserscheinungen werden eingehend dargelegt.

Im dritten Abschnitt interessiert vor allem die ins einzelne gehende Diskussion des Schleif- und Polierprozesses. Leider ist die physikalisch-chemische Seite, besonders des Poliervorganges, nur sehr kurz dargestellt, und vielleicht wäre auch eine eingehendere Kennzeichnung der Poliermittel im Zusammenhang mit ihrer röntgenographisch eingehend untersuchten Kristallstruktur erwünscht gewesen.

Der reiche Inhalt des Buches und die Fülle der in ihm gegebenen Einzelheiten verdient grösste Wertschätzung, ebenso die vorzügliche bildliche Ausstattung.

W. Eitel.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.